

**Untersuchungen zur Stabilität
von dotiertem Aluminiumtitanat $\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{TiO}_5$
($\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Y}^{3+}$)**

Barbara Vollert-Schmid

Disbui. München

1989



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554827_0020

Untersuchungen zur Stabilität

von dotiertem Aluminiumtitanat $\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{TiO}_5$

($\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Y}^{3+}$)

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt

von

Barbara Vollert-Schmid

aus

Augsburg

München 1989

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß
2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hartl

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 5. 1989

Herrn Dr. habil. Chr. Robl möchte ich recht herzlich für die freundschaftliche Atmosphäre während unserer gemeinsamen Zeit, sowie für seine stete Bereitschaft für wissenschaftliche Diskussionen danken. Bedanken möchte ich mich auch für die Durchführung der Einkristallanalyse.

Bei Herrn Prof. Dr. Hartl bedanke ich mich für seine freundliche und tatkräftige Unterstützung zur Vorbereitung und Durchführung der Versuche mit dem Hochfrequenzofen. Seine Mitarbeiter fertigten freundlicherweise die zahlreichen Guinier-Filmaufnahmen an.

Die Messungen am Automatischen Einkristall-Diffraktometer führte dankenswerterweise Herr Dr. Pohlborn durch. Herrn Dr. habil. J. Evers und seinen Mitarbeitern danke ich für die Anfertigung der hochaufgelösten Röntgendiffraktogramme und für die Überlassung der Young-Version des Rietveld-Programmes.

Die Festkörper-UV-Aufnahmen durfte ich an einem Gerät des Arbeitskreises Prof. Dr. Boehm durchführen.

Weiterhin bedanke ich mich sehr herzlich bei der Fa. Siemens, Augsburg, namentlich bei den Herren Dr. von Zons, Gelfert und Schmid. Sie ermöglichten mir Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop.

Tatkräftige Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit leisteten im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums auch Herr D. Gallemann, Herr D. Meierhofer, Frl. D. Freiesleben und Herr S. Staudé.

Auch möchte ich mich sehr herzlich bei meinem Mann bedanken, der mich geduldig in die Tücken einer Großrechenanlage einweihte und mir stets großes Verständnis entgegenbrachte.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1984 bis Dezember 1988 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München angefertigt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß. Meinem verehrten Lehrer danke ich recht herzlich für die interessante Themenstellung, seine stets hilfreiche Unterstützung und nicht zuletzt für sein persönliches Entgegenkommen.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

1	Inhaltsübersicht	1
2	Einleitung und Problemstellung	12
2.1	Allgemeines	12
2.2	Aluminiumtitanat	15
3	Literaturübersicht	20
3.1	Die Gruppe der Pseudobrookite unter besonderer Berücksichtigung von Aluminiumtitanat	20
3.2	Die zur Dotierung verwendeten Oxide und ihre binären und ternären Systeme mit Al_2O_3 und TiO_2	30
3.2.1	Die Oxide der Fremdionen	30
3.2.2	Die binären Oxidsysteme	30
3.2.2.1	Binäre Oxidsysteme mit Aluminiumoxid	30
3.2.2.2	Binäre Oxidsysteme mit Titandioxid	31
3.2.3	Die ternären Oxidsysteme	32
3.3	Phasenzusammensetzung der Hydroxidniederschläge der verwendeten Ionen im Temperaturbereich bis 1400 °C	32
3.3.1	Aluminiumhydroxid	32
3.3.2	Titanhydroxid	33
3.3.3	Die Hydroxide der verwendeten Fremdionen	35
4	Experimenteller Teil	36
4.1	Darstellung der Ausgangssubstanzen	36
4.1.1	Allgemeines	36
4.1.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ausgangssubstanzen	36
4.2	Analysen	39
4.3	Geräte und Methoden	43
4.3.1	Geräte	43
4.3.2	Röntgenographische Methoden	45
4.3.2.1	Bestimmung der Phasenzusammensetzung	45

4.3.2.2	Bestimmung der Gitterparameter	50
4.3.2.3	Pulverprofilanalysen	50
4.3.2.4	Einkristalluntersuchungen	50
4.3.3	Weitere Methoden	51
5	Untersuchungen zur Phasenzusammensetzung oberhalb 350 °C	53
5.1	Versuchsdurchführung	53
5.2	Ergebnisse	54
5.2.1	Undotierte Substanzen	54
5.2.2	Dotierung mit Cr(3+)-Ionen	61
5.2.3	Dotierung mit Fe(3+)-Ionen	65
5.2.4	Dotierung mit Cobalt-Ionen	71
5.2.5	Dotierung mit Y(3+)-Ionen	74
5.3	Diskussion	79
5.3.1	Allgemeines	79
5.3.2	Aluminiumoxid-Phasen	81
5.3.3	TiO ₂ -Phasen	83
5.3.3.1	Anatas	83
5.3.3.2	Rutil	86
5.3.4	Die β-Aluminiumtitanatphasen	93
6	Untersuchungen zur Bildung von Al ₂ TiO ₅ und Al _{2-x} M _x TiO ₅ zwischen 1300 und 1400 °C	94
6.1	Einführung	94
6.2	Versuchsdurchführung	95
6.3	Untersuchungen zum Sinterverhalten	96
6.3.1	Gründichte und Brenndichte	96
6.3.2	Brenndichten in Abhängigkeit vom Fremdion, vom Substitutionsgrad und von der Reaktionstemperatur	99
6.3.2.1	Nicht dotiertes System	99
6.3.2.2	Dotierung mit Cr(3+)	100
6.3.2.3	Dotierung mit Fe(3+)	102
6.3.2.4	Dotierung mit Co(3+)	103

6.4	Kinetische Untersuchungen zur Bildung der Aluminiumtitanate	104
6.4.1	Allgemeines	104
6.4.2	Zur Bestimmung des Reaktionsgrades	104
6.4.3	Die Bildung der Titanate	107
6.4.3.1	Die Bildung des β - Al_2TiO_5 aus der amorphen Vorstufe bei 1300 und 1400 °C	107
6.4.3.2	Die Bildung von mit Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanaten aus den amorphen Vorstufen bei 1300 und 1400 °C	110
6.4.3.3	Die Bildung von mit Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanaten aus den amorphen Vorstufen bei 1300 und 1400 °C	113
6.4.3.4	Die Bildung von mit Co(3+) dotierten Aluminiumtitanaten aus den amorphen Vorstufen zwischen 1300 und 1400 °C	115
6.5	Diskussion	118
7	Charakterisierung der hochgeglühten Proben der Zusammensetzung $\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{TiO}_5$ (M = Cr, Fe, Co)	126
7.1	Die Mischungsreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$	126
7.1.1	Einführung	126
7.1.2	Die Phasenbeziehungen in der Mischungsreihe	126
7.1.2.1	Versuchsdurchführung	126
7.1.2.2	Ergebnisse	127
7.1.3	Korrelation zwischen der Größe der Gitterkonstanten der mit Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanate und deren Dotierungsgrad	134
7.2	Die Mischungsreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_5$	137
7.2.1	Allgemeine Charakterisierung	137
7.2.2	Korrelation zwischen der Größe der Gitterkonstanten der mit Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanate und deren Dotierungsgrad	137
7.3	Die Mischungsreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_5$	141
7.3.1	Allgemeine Charakterisierung	141
7.3.2	Der Oxidationszustand des Cobalts in den hochgeglühten Proben (Festkörper-UV-Spektroskopie)	141
7.3.2.1	Zuordnung der bei den noch nicht umgesetzten Proben auftretenden Absorptionsmaxima	142
7.3.2.2	Zuordnung der bei den hochgeglühten Proben auftretenden Absorptionsmaxima	143

7.3.3	Korrelation zwischen der Größe der Gitterkonstanten der mit Co(3+) dotierten Aluminiumtitanate und deren Dotierungsgrad	145
7.4	Die Charakterisierung der hochgeglühten Proben durch REM-Aufnahmen	148
7.5	Diskussion	150
8	Entmischungsverhalten von phasenreinen Aluminiumtitanaten	152
8.1	Durchführung der Versuche	153
8.2	Auswertung der Versuche - Reaktionsgrad	155
8.3	Qualitative Ergebnisse	158
8.3.1	Die Zersetzung des undotierten Aluminiumtitanates	158
8.3.1.1	Die Zersetzung des undotierten Aluminiumtitanates laut Literatur	158
8.3.1.2	Ergebnisse	160
8.3.2	Die Zersetzung von $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$	164
8.3.3	Die Zersetzung von $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_5$	168
8.3.4	Die Zersetzung von $\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_5$	171
8.4	Zuordnung von Zeitgesetzen	174
8.4.1	Einführung	174
8.4.2	Ergebnisse	178
8.4.2.1	β -Aluminiumtitanat	178
8.4.2.2	$\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$	181
8.4.2.3	$\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_5$	183
8.4.2.4	$\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_5$	185
8.5	Diskussion	193
9	Strukturuntersuchungen	199
9.1	Einleitung	199
9.2	Pulverprofilanalysen	200
9.2.1	Zur Methode der Pulverprofilanalyse	200
9.2.2	Experimentelles	203
9.2.3	Vorgaben	205
9.3	Verfeinerungen	206
9.3.1	Verfeinerung von $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$	206
9.3.2	Zur Höhe des Residualwertes R	216

9.3.3	Verfeinerung von $\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{TiO}_5$	222
9.3.4	Verfeinerung von $\text{Co}_{0.096}\text{Al}_{1.904}\text{TiO}_5$	226
9.4	Einkristallanalyse	230
9.4.1	Herstellung der Einkristalle	230
9.4.2	Durchführung und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an dem Einkristall der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.06}\text{Al}_{1.94}\text{TiO}_5$	231
9.5	Diskussion zur Verteilung der verwendeten Fremdionen im Aluminiumtitanatgitter	237
10	Anhang	246
11	Literaturverzeichnis	261

1 Inhaltsübersicht

Polykristalline Sinterkörper aus Aluminiumtitanat - Al_2TiO_5 gelten als relativ unempfindlich gegen Temperaturwechsel. Diese Eigenschaft macht Al_2TiO_5 als Hochtemperaturwerkstoff sehr interessant. Seine technische Anwendung wird aber durch einige nachteilige Eigenschaften, vor allem die geringe mechanische Festigkeit, noch immer stark eingeschränkt.

Die meisten Arbeiten über Aluminiumtitanat beschäftigen sich mit einer empirischen Optimierung im Hinblick auf die industrielle Anwendung mittels Dotierung. Durch die Zumischung der verschiedensten chemischen Verbindungen wurde versucht, die unerwünschten Eigenschaften zu unterdrücken. Bisher konnten aber noch keine befriedigenden Erfolge erreicht werden. Systematische Ansätze zur Untersuchung der Systeme sind in der Literatur nur vereinzelt zu finden.

In der vorliegenden Arbeit wurde auch in den dotierten Systemen die Stöchiometrie Al_2BO_5 beibehalten. Die Zusammensetzung des Systems sollte durch Substitution des dreiwertigen Kations 'A' variiert werden. Hierzu wurde das $\text{Al}(3+)$ in verschiedenen Anteilen durch dreiwertige Übergangsmetallkationen - $\text{Cr}(3+)$, $\text{Fe}(3+)$, $\text{Co}(3+)$ und $\text{Y}(3+)$ - ersetzt. Um eine möglichst homogene Verteilung der Fremdionen zu gewährleisten, wurden die dotierten Aluminiumtitanate aus den gemeinsam gefällten Hydroxiden hergestellt. Ein störender Einfluß eventuell eingeschleppter Anionen konnte weitgehend dadurch vermieden werden, daß $\text{Al}(3+)$ und $\text{Ti}(4+)$ in Form ihrer Isopropylate eingesetzt wurden.

Gegenstand der Untersuchungen war eine umfassende Charakterisierung der so erhaltenen Dreistoffsysteme. Zum einen wurde der Einfluß der eingeführten Übergangsmetallkationen auf das Kristallisationsverhalten des amorphen Kopräzipitates zwischen 350°C und der unteren Stabilitätsgrenze des Aluminiumtitanates untersucht.

Des weiteren wurde die Auswirkung der Dotierungen auf diese untere Stabilitätsgrenze festgestellt und die jeweiligen Löslichkeitsgrenzen in den darüber erhaltenen dotierten Titanaten bestimmt. Ein weiterer wichtiger Aspekt bestand in kinetischen Untersuchungen. Hier wurde der Einfluß der Dotierungen sowohl auf die Bildung der Titanate oberhalb der Stabilitätsgrenze, als auch auf die Zersetzung der Titanate im metastabilen Bereich - unterhalb der Stabilitätsgrenze - untersucht. Die Umsetzungen wurden dabei über die Pulverdiffraktogramme der Gemenge röntgenographisch verfolgt. Die quantitative Auswertung erfolgte über die Reflexintensitäten unter Verwendung von Eichmessungen mit einem internen Standard.

Weiterhin wurden kristallchemische Untersuchungen mittels Pulverprofilanalysen und einer Einkristalluntersuchung durchgeführt. Hieraus konnten Hinweise auf die Verteilung der einzelnen Kationen auf die möglichen Lagen erhalten werden.

Im einzelnen wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

I Ausbildung kristalliner Phasen bei Temperaturen oberhalb 350°C

- 1) Wird $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nicht über Metallsalzlösungen oder TiCl_4 , sondern durch Hydrolyse des Isopropylates dargestellt, so bleibt beim Glühen des Niederschlages die röntgenamorphe Phase bis zu höheren Temperaturen hin stabil. Die Reihenfolge in der Bildung der kristallinen Phasen (Anatas, Rutil) bleibt unverändert.
- 2) Wird $\text{Al}(\text{OH})_3$ nicht durch Fällung aus Metallsalzlösungen, sondern durch Hydrolyse des Isopropylates hergestellt, so bleibt beim Glühen des Niederschlages die röntgenamorphe Phase bis zu höheren Temperaturen hin stabil. Als erste kristalline Phase tritt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf, die weitere Abfolge der Oxidphasen bleibt erhalten ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

- 3) Beim Glühen des Kopräzipitates aus $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ erhält man einen geringfügig aufgeweiteten 'Existenzbereich' des amorphen Zustandes. Als erste kristalline Verbindung tritt Anatas auf. Die Kristallisation des TiO_2 erfolgt ähnlich, wie unter 1) beschrieben. Al_2O_3 hingegen tritt nur in Form von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf, die anderen unter 2) beschriebenen Phasen fehlen.
- 4) Bei den dotierten Ausgangssubstanzen läßt sich mit steigender Dotierung ein zu höheren Temperaturen ausgeweiteter Existenzbereich des röntgenamorphen Zustandes beobachten. Besonders ausgeprägt war der Effekt bei $\text{Y}(3+)$ (20 Atom-%: amorph bis 750°C). $\text{Cr}(3+)$ zeigte eine etwas geringere Wirksamkeit. Bei den Dotierungen mit $\text{Fe}(3+)$ und $\text{Co}(2+)$ war keine so ausgeprägte Abhängigkeit vom Dotierungsgrad festzustellen.
- 5) Als erste kristalline Phase erschien bei den Dotierungen mit $\text{Fe}(3+)$ und $\text{Co}(2+)$ stets Anatas. Bei 20 Atom-% $\text{Cr}(3+)$ und mehr als 10 Atom-% $\text{Y}(3+)$ erschien gleichzeitig mit dem Anatas bereits Rutil, bzw. es konnte überhaupt kein Anatas mehr nachgewiesen werden.
- 6) Bei allen dotierten Proben sinkt der Gehalt an intermediär auftretendem Anatas mit steigendem Dotierungsgrad. Bei hochdotierten Kopräzipitaten muß davon ausgegangen werden, daß Rutil auch direkt aus dem amorphen Zustand kristallisiert.
- 7) Zwischen Art und Menge an Fremdionen und der Kristallisationstemperatur von Rutil und Korund zeigte sich kein eindeutiger und einfacher Zusammenhang.
- 8) Bei den mit Cobalt und Eisen dotierten Kopräzipitaten bilden sich bei Temperaturen unterhalb des Existenzbereiches der $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ -Struktur neben Anatas, Rutil und Korund zunächst bei Eisendotierung noch Fe_2TiO_5 in Pseudobrookit-Struktur und bei Cobaltdotierung CoAl_2O_4 in Spinellstruktur. Bei Yttriumdotierung bildet sich Yttriumdititanat $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, bei Chromdotierung lassen sich keine weiteren Phasen beobachten.

II) Einfluß der Fremdionen auf die Bildung der Aluminiumtitanate

- 1) Mit steigender Dotierung vergrößern sich die Gitterkonstanten der gebildeten Aluminiumtitanate. In Übereinstimmung mit der Vegard'schen Regel konnte zwischen der Größe der Gitterkonstanten und dem Dotierungsgrad der folgende lineare Zusammenhang hergestellt werden:

$$\text{GK (pm)} = S * \text{Dot.-Grad (Atom-\%)} + T$$

Im einzelnen wurden für die Parameter die folgenden Werte gefunden:

Gitterkonstante (pm)	Fremdion	Steigung S (pm/Atom-%)	Achsenabschnitt T (pm)
a	Cr(3+)	0.221	359.2
	Fe(3+)	0.128	359.2
	Co(3+)	0.219	359.2
b	Cr(3+)	0.190	943.0
	Fe(3+)	0.412	943.1
	Co(3+)	0.816	943.1
c	Cr(3+)	0.0	964.0
	Fe(3+)	0.422	963.8
	Co(3+)	1.064	963.6

Für den Dotierungsgrad '0' (Gitterkonstante = T) ergeben sich für die a- und b-Achsen innerhalb der Fehlergrenzen identische Werte. Für die c-Achse findet sich nur bei der Cobaltdotierung der gleiche Wert wie beim undotierten Präparat (undot. Aluminiumtitanat: a=359.1 pm, b=942.9 pm, c=963.6 pm).

- 2) Aus den Änderungen der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad konnten die folgenden Löslichkeitsgrenzen berechnet werden:

Cr(3+)	17.5 Atom-%
Co(3+)	4.8 Atom-%
Y(3+)	≈ 0 Atom-%

Bei den mit Fe(3+) dotierten Proben führte die Extrapolation der Gitterkonstanten im Rahmen der Meßgenauigkeit zu den Gitterkonstanten des Pseudobrookit Fe_2TiO_5 . Hier kann somit eine vollständige Mischkristallreihe angenommen werden.

- 3) Die untere Stabilitätsgrenze der β -Aluminiumtitanatstruktur wird von der Art und Konzentration der Fremdionen unterschiedlich beeinflusst:

Fremdion	Dotierungsgrad (Atom-%)	untere Temperaturgrenze für die Existenz der Alu- miniumtitanatstruktur
Y(3+)	1, 5, 10, 20	keine Änderung gegenüber undot. Aluminiumtitanat (ca. 1290°C)
Cr(3+) Co(3+)	1, 5, 10, 20	1200 - 1250° C unabhängig vom Dot.-grad
Fe(3+)	1 5 10 20	1190° C 1090° C 1090° C 1050° C

Ob diese Werte thermodynamische Stabilitätsgrenzen darstellen oder ob sie aufgrund kinetischer Hemmungen auftreten, konnte nicht in allen Fällen zweifelsfrei geklärt werden. Bei der Fe(3+)-Dotierung wurden bei Aufheiz- und Abkühlversuchen innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Temperaturgrenzen ermittelt. In diesem Fall sollte es sich um thermodynamische Grenzwerte handeln.

III) Einfluß der Fremdionen auf das Sinterverhalten bei Temperaturen im Stabilitätsbereich der Aluminiumtitanate

- 1) Beim Glühen von undotierter Ausgangssubstanz bei 1300°C verdichteten sich bei 300°C vorbehandelte Tabletten innerhalb von wenigen Minuten auf ca. 70% d.Th. für $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. Längeres Glühen führte zu keiner weiteren Dichteerhöhung. Bei 1450°C wurde eine Dichte von 85% d.Th. erreicht.
- 2) Tabletten aus mit Cr(3+) und Fe(3+) dotiertem Ausgangsmaterial zeigten beim Glühen bei 1300°C unabhängig vom Dotierungsgrad nach etwa 10 min eine Dichte von ca. 74 bis 95% d.Th., längeres Glühen führte zu keiner weiteren Zunahme der Dichte. Der Übergang auf 1400°C ergab keine höheren Dichten.
- 3) Mit Cobalt dotiertes Ausgangsmaterial zeigte beim Glühen bei 1300°C nach 1 h eine Dichte von ca. 62-70% d.Th., die bei längerem Glühen nicht mehr zunahm. Bei 1400°C wurde nach 1h eine Dichte von 67-79% d.Th. beobachtet, die bei weiterem Glühen bis auf 85% d.Th. anstieg.

IV Einfluß der Fremdionen auf die Bildungsgeschwindigkeit der Aluminiumtitanate

- 1) Wurden die amorphen Ausgangssubstanzen bei Temperaturen oberhalb der Stabilitätsgrenze gegläht, so setzten sich die Proben zum größten Teil direkt in das Titanat um. So konnten sowohl bei 1300° als auch bei 1400°C nur geringe Mengen an Rutil und Korund im Gemisch mit Aluminiumtitanat nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine weitgehend homogene Vermischung der Komponenten im Kopräzipitat.
- 2) Bis auf die mit 20 Atom-% dotierte Probe bei 1300 °C setzten sich alle Cr(3+)-dotierten Kopräzipitate bei 1300° und 1400°C schneller zum Aluminiumtitanat um als die undotierte Ausgangssubstanz. Innerhalb der Dotierungsreihen waren keine eindeutigen Abstufungen zu erkennen.

- 3) Die mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Kopräzipitate setzten sich sowohl bei 1300° als auch bei 1400°C schneller in die Titanate um, als die undotierte Ausgangssubstanz. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Dotierungsgrad und Beschleunigung der Umsetzung konnte nicht festgestellt werden.
 - 4) Bei Cobalt standen aufgrund der geringen Löslichkeit nur wenige Dotierungsgrade zur Untersuchung zur Verfügung. Bei 1300°C wurden geringe Umsatzgrade von den dotierten Proben schneller erreicht als von der undotierten Ausgangssubstanz. Bei höheren Umsatzgraden und beim Übergang zu 1400°C waren keine einheitlichen Tendenzen mehr zu erkennen.
- V Einfluß der Fremdionen auf die Entmischung der Aluminiumtitanate bei Temperaturen unterhalb der Stabilitätsgrenze
- 1) Bis auf eine Ausnahme zersetzen sich alle erhaltenen dotierten Aluminiumtitanate beim Glühen im Temperaturintervall von 1000° bis 1090°C . Lediglich bei dem mit 20 Atom-% $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanat waren auch nach 2000 h bei 1090°C keine Zersetzungsprodukte nachzuweisen.
 - 2) Die mit 5 und mehr Atom-% $\text{Fe}(3+)$, sowie die mit 5 Atom-% $\text{Cr}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate zersetzten sich deutlich langsamer als undotiertes Aluminiumtitanat. Bei allen anderen Dotierungen erfolgte die Entmischung ähnlich, meist schneller als bei der undotierten Substanz.
 - 3) Die Entmischungsprodukte der mit $\text{Cr}(3+)$ und $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate sind Rutil und - dotierter - Korund. Letzterer nimmt die Fremdionen auf.
 - 4) Die mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate entmischen sich in Rutil, Korund und Co-Spinell CoAl_2O_4 . Im Zuge der Entmischung muß also eine Reduktion des $\text{Co}(3+)$ zu $\text{Co}(2+)$ erfolgt sein.

- 5) Die Entmischungsreaktionen des undotierten, mit 1 Atom-% Fe(3+) sowie aller mit Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanate lassen sich mit dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz beschreiben:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot (t - t_0)^n)$$

(k: Geschwindigkeitskonstante; t_0 : Induktionszeit)

- 6) Bei der Entmischung des undotierten Aluminiumtitanates war der Wert des Exponenten 'n' im betrachteten Temperaturintervall unabhängig von der Temperatur. Auch für verschiedene Herstellungsbedingungen des Titanates ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen immer der gleiche Wert von $n=1.3$. Ebenfalls als temperaturunabhängig erwies sich der Exponent bei der Entmischung des mit 1 Atom% Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanates. Er betrug $n=1.6$.
- 7) Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten konnte für die Entmischungsreaktion eine Aktivierungsenergie von 360 kJ/mol abgeschätzt werden (undot. Al_2TiO_5 lt. Literatur 380 ± 25 kJ/mol).
- 8) Bei der Entmischung der mit Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanate erwies sich der Exponent 'n' als temperaturabhängig. Er nahm mit steigender Temperatur zu. Aus diesem Grund konnten hier keine Aktivierungsenergien abgeschätzt werden. Mit zunehmendem Dotierungsgrad nahm der Wert von 'n' ab.
- 9) Die Entmischungsreaktionen der mit Co(3+) dotierten Aluminiumtitanate lassen sich dagegen bei allen untersuchten Temperaturen besser mit dem Zeitgesetz einer dreidimensionalen Diffusion nach Ginstling und Brounshtein beschreiben:

$$1 - 2/3 \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot (t - t_0)$$

- 10) Über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 'k' konnten die folgenden Aktivierungsenergien abgeschätzt werden:

Dotierungs- grad Co(3+)	E _A
(Atom%)	(kJ/mol)
0.9	279 *
2.7	162 ± 50
4.5	160 ± 40

(* es standen nur zwei Werte für 'k' zur Verfügung)

- 11) Die Verwendung eines anderen Zeitgesetzes stimmt mit der Tatsache überein, daß Co(3+) im Gegensatz zu den anderen Fremdionen bei der Entmischung des dotierten Aluminiumtitanates einen Wertigkeitswechsel durchläuft. Die Anwendbarkeit eines Diffusionsgesetzes deutet auf eine Beteiligung des abgespaltenen Sauerstoffes am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

VI) Ergebnisse aus den Pulverprofil- und Einkristalluntersuchungen

Im Rahmen der eingeschränkten Genauigkeit derartiger röntgenographischer Untersuchungen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- 1) Die ähnlichen Atomformfaktoren des Ti(4+) und der zugesetzten Fremdionen Cr(3+), Fe(3+) und Co(3+) lassen lediglich eine Bestimmung der Verteilung des 'leichten' Aluminiumions sowie der Übergangsmetallkationen gemeinsam zu. Zwischen dem Ti(4+) und dem zugesetzten Fremdion kann nicht unterschieden werden.
- 2) Für die Übergangsmetallkationen ergibt sich bei den mit 17.5 Atom-% Cr(3+) (Löslichkeitsgrenze) und mit 4.8 Atom-% Co(3+) (Löslichkeitsgrenze) dotierten Proben eine geringfügige Bevorzugung der Lage M(1). Bei der mit 10 Atom-% Fe(3+) dotierten Probe zeigen die Übergangsmetallkationen eine deutliche Bevorzugung der Lage M(1).

- 3) Eine Betrachtung der Umgebung der Metallkationen auf M(1) und M(2) im Vergleich zur undotierten Verbindung $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ bezüglich Metall-Sauerstoff-Abständen und Winkel ergab bei der mit 4.8 Atom-% Co(3+) dotierten Probe die größten Veränderungen um M(1), bei den mit 17.5 Atom-% Cr(3+) sowie 10 Atom-% Fe(3+) dotierten Proben um M(2).
- 4) Führt man die veränderten Umgebungen darauf zurück, daß die jeweilige Lage bevorzugt mit dem Fremdkation besetzt ist, so ergäbe sich für Co(3+) eine Bevorzugung von M(1), für Cr(3+) und Fe(3+) eine Bevorzugung von M(2). Die insgesamt erhaltene Bevorzugung der Übergangsmetallionen von M(1) im Fall der Fe(3+)-dotierten Probe könnte dann durch eine überproportionale Verschiebung von Ti(4+) auf M(1) erklärt werden.
- 5) Die Weissenbergaufnahmen der mit Fe(3+) dotierten Einkristalle zeigten eine mit zunehmender Dotierung überproportionale Abschwächung der Reflexe bei hohen Beugungswinkeln, die zur Unterscheidung der Fremdkationen und des Ti(4+) unbedingt nötig wären. Eine Einkristalluntersuchung einer gering dotierten Probe ließ - wohl aufgrund des zu geringen Fremdionengehaltes - keine zweifelsfreie Festlegung der Kationenverteilung zu.

VII Zur Zusammensetzung der Proben bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenzen des Aluminiumtitanates

- 1) Ab einer Cobaltdotierung von 6.3 Atom-% war nach Glühen im Stabilitätsbereich des dotierten Aluminiumtitanates das Auftreten von Cobaltspinell CoAl_2O_4 neben dotiertem Aluminiumtitanat, Rutil und Korund zu beobachten. Die Löslichkeitsgrenze wurde rechnerisch zu 4.8 Atom-% Co(3+) bestimmt.

- 2) Für Dotierungen oberhalb der Löslichkeitsgrenze für Cr(3+) im Aluminiumtitanatgitter von 17.5 Atom-% konnte das Auftreten der von Hamelin (47) beschriebenen Phasen bestätigt und deren Phasenbreiten neu eingegrenzt werden.
- 3) Für die von Hamelin als Phase 'Y' bezeichnete Verbindung konnte die Zusammensetzung $\text{Al}_{1.18}\text{Cr}_{0.82}\text{TiO}_5$ ermittelt werden. Alle beobachteten Reflexe konnten unter Annahme einer monoklinen Gittermetrik mit den folgenden Parametern erfolgreich indiziert werden:

a	640.4	±	0.3 pm	α	90°
b	971.0	±	0.6 pm	β	90.7 ± 0.0 °
c	960.7	±	0.2 pm	γ	90°

2 Einleitung und Problemstellung

2.1 Allgemeines

Angesichts der zunehmenden Ausbeutung unserer begrenzten Energieressourcen kommt der effizienteren Nutzung der vorhandenen Energieträger neben der Erschließung neuer Energiequellen eine entscheidende Bedeutung zu. Bei allen Prozessen, die auf Verbrennungsvorgängen beruhen, kann prinzipiell durch eine Erhöhung der Arbeitstemperatur der Wirkungsgrad verbessert werden. Diese Arbeitstemperatur wird in erster Linie vom verwendeten Werkstoff vorgegeben. Die metallischen Werkstoffe, die durch ihre relativ leichte Bearbeitbarkeit und ihre variierenden Einsatzgebiete unsere Industrialisierung erst ermöglichten, stoßen hier an ihre Grenzen. Auch moderne Superlegierungen sind bei einem Dauereinsatz bei Temperaturen oberhalb 1100°C überfordert. Zudem sind Metalle allgemein korrosionsanfällig.

Für den Einsatz bei diesen extremen Temperaturen bieten sich die keramischen Werkstoffe an, die schon seit alters her aufgrund ihrer Hitzebeständigkeit für feuerfeste Mauerungen und Isolierungen eingesetzt wurden. Sie zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte, relativ geringe Wärmeausdehnungen, hohe Korrosionsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen, ihre große Härte sowie ein vergleichsweise geringes spezifisches Gewicht aus. Nachteilig ist allerdings ihre hohe Empfindlichkeit gegen schnelle Temperaturwechsel. Bedingt durch das geringe Wärmeleitvermögen bauen sich hier Spannungen im Gefüge auf, die infolge der fehlenden Duktilität schnell zur Rißbildung und zum Bruch führen. Die für die keramischen Werkstoffe typische Sprödhheit stellt vor allem ein großes Hindernis bei der Verwendung in bewegten Teilen dar.

Die mechanische Belastungsfähigkeit und die Anwendungsmöglichkeiten von keramischen Bauteilen hängen eng mit deren Gefüge und Porosität zusammen. Aus diesem Grund wurden die verschiedenen keramischen Systeme früher nach diesen Kriterien klassifiziert. Die Gefügeausbildung wird in entscheidendem Maße von der

Reinheit der Ausgangsstoffe und der Führung der Sinterprozesse bestimmt. Diese komplexen und empfindlichen Zusammenhänge werden in noch ungenügendem Maße beherrscht. Bei der industriellen Fertigung von keramischen Bauteilen muß daher immer noch eine hohe Ausschußquote hingenommen werden. Dies und die wegen der Härte der keramischen Werkstoffe nach dem Sinterprozeß kostspielige weitere Bearbeitung führt zu einem im Vergleich zu den metallischen Werkstoffen hohen Stückpreis für keramische Bauteile.

Seit langem werden Versuche unternommen, diese nachteiligen Eigenschaften zu überwinden. Dabei wurden neben den seit Jahrtausenden verwendeten Tönen neue Rohstoffe herangezogen, die zu vollkommen neuen keramischen Systemen führten. Diese lassen sich nach ihrer chemischen Zusammensetzung in drei große Gruppen, nämlich silicatkeramische, oxidkeramische und nichtoxidische Keramik, aufgliedern (siehe Tabelle 2.1). Diese Stoffgruppen decken mittlerweile weite Einsatzgebiete ab, wie man aus der mittlerweile üblichen Einteilung in Thermo-, Chemo-, Elektro-, Magneto-, Opto-, Mechano-, Reaktor- sowie Biokeramik ersehen kann.

Einige keramische Werkstoffe, wie Cordierit, Siliciumcarbid, Lithiumaluminiumsilicat und auch β -Aluminiumtitanat, zeichnen sich durch eine sehr geringe Wärmeausdehnung aus (2). Damit bauen sich bei einem Temperaturwechsel nur geringe Spannungen im Werkstück auf und die unerwünschte Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen ist deshalb wesentlich vermindert. Aufgrund dieser Eigenschaften finden diese Stoffe heute bereits Anwendung im Automobilbau zur Auskleidung von Brennräumen und Auslaßkanälen (3,4,5), als Turbinenschaufeln in Turboladern (3), sowie z.B. in der Raumfahrt als Hitzeschilder der Raumkapseln (6).

Cordierit und Lithiumaluminiumsilicat sind dabei nicht bei wesentlich höheren Temperaturen als Hochleistungslegierungen einsetzbar (3). Siliciumcarbid neigt bei häufigem Temperaturwechsel sowie bei Temperaturen oberhalb 1500°C zur Zersetzung unter Bildung von Siliciumdioxid. Für die Anwendung bei Arbeitstemperaturen

Tabelle 2.1: Systematik der keramischen Werkstoffe nach K.H. Schüller und H.W. Hennicke (1).

1. Silikatkeramische Werkstoffe

Gefüge	grob		fein			
	porös	dicht	porös			dicht
Wasseraufnahme- kapazität(Gew%)	>6	<6	>2		<2	
			Tongut		Tonzeug	
Scherben	farbig	farbig	farbig	hell/weiß	farbig	hell/weiß

1.1 Tonkeramische Erzeugnisse

	Irdengut	Steingut	Steinzeug	Porzellan
Ziegel	Töpferwaren	Tonsteingut	Fliesen	Hartporzellan
Tonrohre	Schmelzwaren	Feldspatsteingut	Spaltplatten	Weichporzellan
Terrakotten		Kalksteingut	Sanitärwaren	Dentalporzellan
Schamottesteine	Steine		Vitreous China	Isolatorenporzellan
Tonsteine	Baukeramik		Feinsteinzeug	Bone china
Feuertonwaren				

1.2 Sonstige silikatkeramische Erzeugnisse

Silikatsteine	Schmelzge- gossene feuer- feste Steine	Cordierit	Cordierit	Stentit Li-Al-Silikate
Forsterit- steine				

2. Oxidkeramische Werkstoffe

Gefüge	grob	fein
2.1 Einfache Oxide	Aluminiumoxid Magnesiumoxid Calciumoxid	Aluminiumoxid Magnesiumoxid Berylliumoxid Titandioxid Zirkondioxid
2.2 Komplexe Oxide	Chromit	Perowskite Spinele (Ferrite) Granate Magnetoplumbite β -Korund

3. Nichtoxidische keramische Werkstoffe

Gefüge	grob	fein
	Kohlenstoff Graphit	Nitride (Si_3N_4) Carbide (SiC, B_4C) Silicide ($MoSi_2$) Kohlenstoff

deutlich über 1300°C setzt man neben dem in jüngster Zeit entwickelten Siliciumnitrid große Hoffnungen auf β -Aluminiumtitanat, Al_2TiO_5 . Dessen sehr kleiner thermischer Ausdehnungskoeffizient beträgt für polykristalline Sinterkörper nur $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (7) (zum Vergleich: Ag $19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, NaCl $40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (8)). Als problematisch in bezug auf eine technische Anwendung erweist sich bei β -Aluminiumtitanat allerdings das unbefriedigende Sinterverhalten (9). Dies erschwert die gezielte Erzeugung eines günstigen Gefüges und führt deshalb zu einer geringen mechanischen Festigkeit. Ein weiterer Nachteil ist die Neigung von reinem β -Aluminiumtitanat, sich bei Temperaturen unterhalb 1300°C in Rutil und α -Aluminiumoxid zu entmischen (10). Dieses Verhalten kann durch eine Dotierung mit Fremdstoffen beeinflusst werden.

2.2 Aluminiumtitanat Al_2TiO_5

Die geringe Wärmedehnung des β -Aluminiumtitanates wurde 1948 von Bachmann (11) erkannt. Bald darauf setzte eine rege Forschungstätigkeit von amerikanischen und sowjetischen Arbeitsgruppen ein, da an einen Einsatz dieser Keramik in der Raumfahrt gedacht war. Die Forschungsarbeiten wurden weitgehend anwendungsorientiert durchgeführt. Es wurde daher weniger Wert auf eine wissenschaftliche Untersuchung der Problematik gelegt als vielmehr versucht, die unerwünschten Eigenschaften des β -Aluminiumtitanates durch die Beimengung geeignet erscheinender Verbindungen in die gewünschte Richtung hin zu verändern. Die Beimengungen ziehen sich quer durch das Periodensystem, wie aus der nachfolgenden Auflistung zu entnehmen ist. So wurden z.B. α - Al_2O_3 , AlPO_4 , BaO , B_2O_3 , BeO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_2TiO_5 , Kaolin, Ziegelmehl, Silicatgläser, Talk, Ton, Li_2O , MnO_2 , MgO , Na_2O , NiO , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , ZrSiO_4 u.v.m. in variierenden Mengen zugesetzt (9, 12-18).

Etwaige Verbesserungen führten meist zu einer unerwünschten Erhöhung der Wärmedehnung (9). Daraufhin flaute die Forschungstätigkeit wieder ab. Mitte der 70er Jahre stieg das Interesse

an β -Aluminiumtitanat, vor allem ausgehend von japanischen Arbeitsgruppen, wieder deutlich an, diesmal im Hinblick auf den Einsatz im Motorenbau. Nun wurden detailliertere Untersuchungen bezüglich des Entmischungsverhaltens im metastabilen Bereich und bezüglich physikalischer Eigenschaften, wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt (17). Bis auf wenige Ausnahmen wurden allerdings auch diese Versuche im chemischen Sinn unbefriedigend durchgeführt. Die Ansätze waren nämlich nicht stöchiometrisch im Hinblick auf ein dotiertes β -Aluminiumtitanat berechnet, sondern die chemischen Verbindungen wurden als Zuschlag zugegeben. Dies führt zwangsläufig dazu, daß je nach dem Löslichkeitsverhalten des zugesetzten Fremdions, mindestens eine oder sogar mehrere zusätzliche Phasen neben dem dotierten β -Aluminiumtitanat (α - Al_2O_3 , Rutil, feste Lösungen anderer Stöchiometrie) entstehen müssen.

Um definierte Bedingungen zu erhalten, d.h. die Stöchiometrie des Aluminiumtitanates beizubehalten, ist es notwendig, die zu substituierenden Ionen um den Anteil der Dotierung zu vermindern. Damit sollten innerhalb der Löslichkeitsgrenzen phasenreine Produkte entstehen. Auftretende Eigenschaftsänderungen könnten dann direkt mit dem zugesetzten Fremdion bzw. dem Substitutionsgrad korreliert werden.

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Substitution von $\text{Al}(3+)$ durch andere dreiwertige Ionen untersucht. Als Fremdionen wurden $\text{Cr}(3+)$, $\text{Fe}(3+)$, $\text{Co}(3+)$ und $\text{Y}(3+)$ ausgewählt. Systematische Untersuchungen dieser Art an stöchiometrischen Produkten, entsprechend der Summenformel $\text{Al}_{2-x}^{\text{M}} \text{x}^{\text{III}} \text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 2$) sind in der Literatur bislang noch kaum zu finden. Chrom, Eisen und Cobalt zählen zu den typischen Übergangsmetallen. Die Radien ihrer dreiwertigen Kationen sind nahezu gleich und vergleichbar mit denen von $\text{Al}(3+)$ und $\text{Ti}(4+)$:

$\text{Al}(3+)$ 62 pm, $\text{Cr}(3+)$ 63 pm, $\text{Fe}(3+)$ 61 pm, $\text{Co}(3+)$ 61 pm
 $\text{Ti}(4+)$ 69 pm

(Alle Ionenradien gelten für KZ = 6 nach Shannon und Prewitt (19))

In der Elektronenkonfiguration hingegen unterscheiden sich diese Kationen. So ist die äußerste (3d-) Schale bei Cr(3+) mit drei Elektronen, bei Fe(3+) mit fünf und bei Co(3+) mit sechs Elektronen besetzt. Die Wechselwirkung dieser äußeren Elektronen mit der Umgebung der zur Verfügung stehenden Gitterplätze nimmt einen wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeit der Ionen bzw. auf die Stabilität der auftretenden Strukturen. Deshalb sollten die mit den verschiedenen Kationen dotierten Aluminiumtitanate auch unterschiedliche Verhaltensweisen zeigen.

Trotz der Größenunterschiede und der sehr unterschiedlichen Elektronenkonfiguration können sich Cr(3+) und Al(3+) in Oxiden gegenseitig ersetzen. Beim Einbau von geringen Mengen an Cr(3+) in α -Al₂O₃ entsteht der leuchtend rote Rubin. Der Einbau von größeren Mengen an Cr(3+) führt unter Strukturverlust zu einer stärkeren Aufweitung des Gitters und es ergibt sich eine lückenlose Reihe nunmehr grüngefärbter Mischkristalle der Zusammensetzung Al_{2-x}Cr_xO₃.

Des weiteren sollte eine Substitution des Al(3+) durch Y(3+) versucht werden. Dieses Kation weist eine leere d-Schale auf, besitzt allerdings einen deutlich größeren Ionenradius von 90 pm. Dieser Radius überschreitet nicht nur den Wert von Al(3+) sondern auch den von Ti(4+) erheblich. Damit sollte die Frage geklärt werden, inwieweit der Einbau derart großer Kationen in die Struktur überhaupt noch möglich ist.

Für jedes Kation sollte jeweils eine Reihe mit steigendem Substitutionsgrad hergestellt werden. Damit sollten die Stabilitätsbereiche der dotierten Aluminiumtitanate eingegrenzt, bzw. das Auftreten neuer Phasen oder Phasengemische überprüft werden.

Bereits bei der Darstellung von binären Oxiden, weit mehr jedoch bei der Darstellung von ternären Oxiden bereitet die homogene Vermischung der einzelnen Komponenten Probleme. Daher wird häufig als Vorstufe ein homogenes Hydroxidgemisch der Kationen verwendet. Dieses kann durch Glühen in das entsprechende Oxid

übergeführt werden. Das Hydroxidgemisch wird meist aus einer sauren Lösung der Metallsalze durch Zugabe einer Base ausgefällt. Dies führt allerdings unweigerlich zu dem folgenden Problem. Bei der Fällung der Metallhydroxide wird immer ein Teil der Gegenionen mitgerissen. Selbst bei sorgfältigem Vorgehen sowie Auswaschen des Niederschlags kann ein merklicher Anteil dieser Ionen im Hydroxidniederschlag verbleiben und eine willkürfreie Korrelation der neuen Eigenschaften mit den eingesetzten Fremdionen verhindern.

In der vorliegenden Arbeit sollten solche Unwägbarkeiten weitgehend ausgeschlossen werden. Als Ausgangskomponenten boten sich einfache organische Salze an, die mit Wasser zu den gewünschten Metallhydroxiden hydrolysieren. Eventuell nicht ausgewaschene organische Hydrolyseprodukte zersetzen sich beim Erhitzen rückstandslos in CO_2 , H_2O u.a. flüchtige Komponenten. Das oben angesprochene Problem wird damit umgangen.

Als Hauptkomponenten wurden Al(isopr)_3 und Ti(isopr)_4 ausgewählt. Die Verbindungen sind angenehm zu handhaben und preiswert im geforderten Reinheitsgrad zu beziehen. Bei den Dotierungselementen konnte leider nur Eisen als organisches Salz in Form von $\text{NH}_4\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_2$ eingesetzt werden. Für Chrom, Cobalt und Yttrium mußte auf die Chloride zurückgegriffen werden. Allerdings sollten Reste von Cl^- unter den gegebenen Bedingungen beim Erhitzen als HCl rückstandslos entweichen.

Die auf diese Weise hergestellten Hydroxidniederschläge sollten durch Glühen bei Temperaturen bis 1500°C in die Oxide übergeführt werden. Grundlegend für die weiteren Arbeiten war dann die Charakterisierung der entstandenen Produkte in bezug auf ihre Phasenzusammensetzung. Davon ausgehend sollten die Stabilitätsbereiche der dotierten Aluminiumtitanatsysteme festgelegt werden.

Anschließend sollte der Einfluß der Substituenten auf die Bildung der dotierten Aluminiumtitanate aus den amorphen Vorstufen bei Temperaturen innerhalb dieser Stabilitätsbereiche unter-

sucht werden. Dies sollte in Form von kinetischen Untersuchungen in Abhängigkeit von Substitutionsgrad und Temperatur durchgeführt werden.

Ein großes Problem bei der Anwendung von β -Aluminiumtitanat ist die Entmischung der reinen Verbindung bei Temperaturen unterhalb 1300 °C. Deshalb sollte besonders das Entmischungsverhalten der substituierten phasenreinen Aluminiumtitanate im Temperaturbereich von 750 bis 1300°C untersucht werden. Dies sollte wiederum durch kinetische Untersuchungen in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierungsgrad geschehen.

Um den Einfluß der verschiedenen Dotierungen zuverlässig beurteilen zu können, sollten alle Untersuchungen zum Vergleich auch an analog behandeltem reinen Aluminiumtitanat vorgenommen werden.

Neben diesen kinetischen Untersuchungen sollten an ausgewählten dotierten Proben Profilanalysen der Röntgendiffraktogramme durchgeführt werden. Diese sollten es prinzipiell ermöglichen, Einblick in die Verteilung der verschiedenen Kationen in der zugrunde liegenden Aluminiumtitanatstruktur zu erhalten.

Es erschien im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht sinnvoll, die Substitutionen der Kationen des zugrunde liegenden Aluminiumtitanates dahingehend auszuweiten, daß auch $\text{Ti}(4+)$ im Sinne von $\text{Al}_{2-x}^{\text{M}} \text{x}^{\text{III}} \text{Ti}_{1-y}^{\text{M}'} \text{y}^{\text{IV}} \text{O}_5$ teilweise ersetzt wird. Wegen der Mannigfaltigkeit wären hier zur Gewinnung überschaubarer Ergebnisse so viele Experimente notwendig, daß sie den Rahmen einer Doktorarbeit weit überschreiten würden. Wenig systematische Untersuchungen in dieser Richtung wurden in der Literatur vereinzelt beschrieben (20,21).

Auch anwendungsorientierte Fragestellungen, wie z.B. die Veränderung der Wärmedehnung, der elektrischen Leitfähigkeit, der Biegefestigkeit oder der Kornwachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Fremdion und Substitutionsgrad konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden.

3 Literaturübersicht

3.1 Die Gruppe der Pseudobrookite unter besonderer Berücksichtigung von Aluminiumtitanat

Die Verbindungen mit der Summenformel A_2BO_5 ($A_2^{III}B^{IV}O_5$) oder $A^{II}B_2^{IV}O_5$ werden unter den Begriffen 'Pseudobrookite' oder auch 'Anosovite' zusammengefaßt. Im folgenden sind einige Vertreter aufgelistet.

- für $A_2^{III}B^{IV}O_5$: Fe_2TiO_5 (22,23) - Pseudobrookit
 $\beta-Al_2TiO_5$ (23-25) - Tialit
 Ga_2TiO_5 (24,25)
 Ti_3O_5 (25,27,28) - Anosovit
- für $A^{II}B_2^{IV}O_5$: $CoTi_2O_5$ (25)
 $MgTi_2O_5$ (25,29,30)

Außerdem können noch weitere Verbindungen zur Gruppe der Pseudobrookite gezählt werden, die sich formal aus der Kombination der beiden Möglichkeiten ergeben. Als Beispiel sei die Verbindung $Fe_2MgTi_3O_{10}$ genannt, die sich formal in $Fe_2^{III}Ti^{IV}O_5$ und $Mg^{II}Ti_2^{IV}O_5$ aufspalten läßt.

Alle Pseudobrookite kristallisieren in orthorhombischen Strukturen entsprechend der Raumgruppe Cmcm. Eine Elementarzelle beinhaltet vier Formeleinheiten A_2BO_5 . Die Struktur der namensgebenden Verbindung Pseudobrookit - Fe_2TiO_5 - wurde 1930 von L. Pauling (22) erstmals mit Bbmm als Raumgruppe bestimmt. Mittlerweile hat sich die mit der Konvention der 'International Tables' (31) konforme Aufstellung in der Raumgruppe Cmcm durchgesetzt.

Die Struktur und die sich daraus ergebenden Eigenschaften der Pseudobrookite werden im folgenden, ausgehend vom Aluminiumtitanat, beschrieben. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß sich die Pseudobrookite durch einen sehr kleinen Bruttoausdehnungskoeffizienten und eine ausgeprägte Ausdehnungsanisotropie auszeichnen.

Das Aluminiumtitanat (Al_2TiO_5)

In Abbildung 3.1 ist das Phasendiagramm des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ zu sehen.

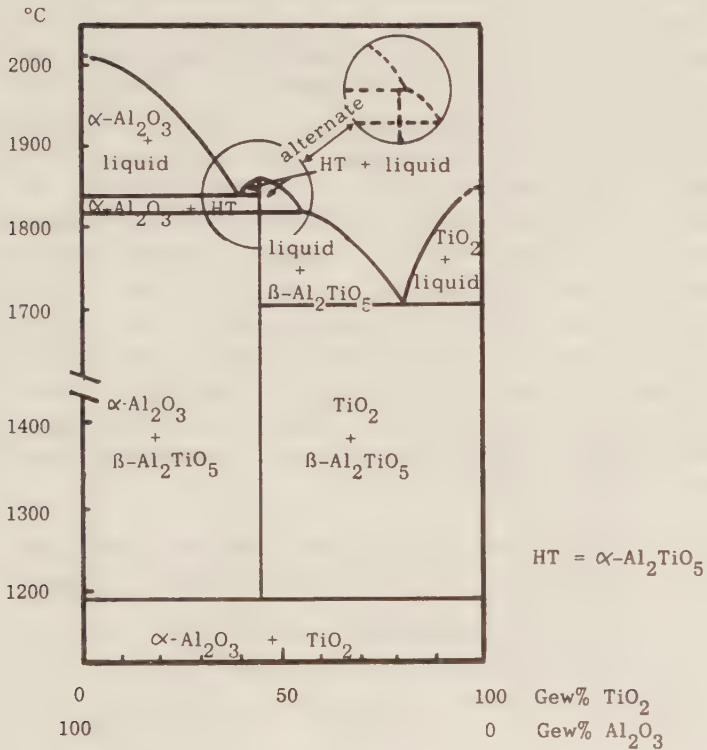


Abbildung 3.1: Das Phasendiagramm des Systems $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (entnommen aus (12) und (26))

Die beiden Komponenten sind praktisch ineinander unlöslich ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in TiO_2 bei 1400 °C: 2 mol% (32), bzw. TiO_2 in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1400 °C 0,25 - 0,30 mol% (33)). Die einzige Verbindung

ist Aluminiumtitanat, Al_2TiO_5 . Diese besitzt keine nennenswerte Phasenbreite und ist praktisch als stöchiometrisch anzusehen. Die 'Niedertemperaturphase' $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ist erst oberhalb 1289 °C stabil. Obwohl viele widersprüchliche Angaben verschiedener Autoren (26, 32,34,35) vorliegen, wird diese Temperaturgrenze, die erst 1980 von E. Kato et al. (36) ermittelt wurde, nun allgemein anerkannt.

Unterhalb dieser Grenze sind die thermodynamisch stabilen Komponenten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Rutil. β -Aluminiumtitanat kann aber durch Abschrecken metastabil bei Raumtemperatur erhalten werden. Im Temperaturbereich zwischen 750 °C und der unteren Stabilitätsgrenze von 1289 °C verläuft die angesprochene Entmischung zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Rutil in einem meßbaren Zeitraum. In manchen Publikationen wird neben dem β -Aluminiumtitanat noch die Existenz einer Hochtemperaturphase - α -Aluminiumtitanat - postuliert (12,37). Diese soll zwischen 1810 und 1860 °C stabil sein; α - und β -Aluminiumtitanat sollen sich schnell ineinander umwandeln. Es ist noch nicht entschieden, ob $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ kongruent oder inkongruent schmilzt. Die Unterscheidung ist wegen der hohen Viskosität der Schmelze sehr schwierig. Die Existenz der α -Phase ist zudem immer noch umstritten (26). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte diese Frage nicht berücksichtigt werden.

Die Darstellung des Aluminiumtitanates kann sowohl aus der Schmelze als auch über eine Festkörperreaktion erfolgen.

Als Pulver vorliegend ist $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ cremig weiß bis farblos. Polykristalline Festkörper sind sehr weich (Druckfestigkeit: 35 kg/cm²; zum Vergleich: Quarzglas 900 kg/cm², Blei 140 kg/cm²).

Einkristalle aus $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ - sie können sowohl nadelförmigen als auch plättchenförmigen Habitus zeigen - sind hart und farblos. Sie zeigen blauen Pleochromismus. Die Brechungsindizes sind mit $n_a = 1,95$, $n_b = 1,97$ und $n_c = 1,98$ relativ hoch (9) (zum Vergleich: Diamant: $n = 2,3$). Die Angaben zu den experimentell bestimmten Dichten schwanken zwischen 3,62 und 3,71 g/cm³ (9). Die röntgenographische Dichte berechnet sich zu 3,74 g/cm³.

$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ kristallisiert im für die Pseudobrookite typischen orthorhombischen Kristallsystem. Die Struktur wurde letztmals von Morosin und Lynch (38) 1972 verfeinert. Ihre Ergebnisse sind allgemein akzeptiert. In der nachfolgenden Tabelle 3.1 sind die wichtigsten kristallchemischen Daten zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten für die Struktur des β -Aluminiumtitanates.

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten Al_2TiO_5 .

Gitterdimensionen bei Raumtemperatur:

$$\begin{aligned} a &= 359,1 \text{ pm} \\ b &= 942,9 \text{ pm} \\ c &= 963,6 \text{ pm} \\ V_{\text{el}} &= 326,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3 \end{aligned}$$

$\times 10^{-2}$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
M(1)	0	0,1854(1)	0,25--	0,54(2)	0,52(2)	0,36(2)	0,05(2)
M(2)	0	0,1348(1)	0,5615(1)	0,38(3)	0,24(2)	0,26(2)	
M(3)	0	0,7577(3)	0,25--	0,49(7)	0,49(7)	0,47(7)	
O(2)	0	0,0485(2)	0,1167(2)	0,39(5)	0,36(5)	0,95(6)	-0,06(4)
O(3)	0	0,3125(2)	0,0721(2)	0,50(5)	0,79(6)	0,38(5)	0,07(4)

Gitterdimensionen bei 600 °C:

$$\begin{aligned} a &= 358,3 \text{ pm} \\ b &= 948,1 \text{ pm} \\ c &= 973,8 \text{ pm} \\ V_{\text{el}} &= 330,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3 \end{aligned}$$

Fortsetzung von Tabelle 3.1:

	x	y	z	B
M(1)	0	0,1826(4)	0,25--	0,89(6)
M(2)	0	0,1348(3)	0,5614(3)	1,13(5)
O(1)	0	0,7556(11)	0,25--	1,49(17)
O(2)	0	0,0484(8)	0,1173(8)	1,17(11)
O(3)	0	0,3124(8)	0,0717(8)	1,10(11)

In Abbildung 3.2 ist ein Ausschnitt der Struktur dargestellt. Wegen der großen Anzahl an Atomen ist die Darstellung wenig

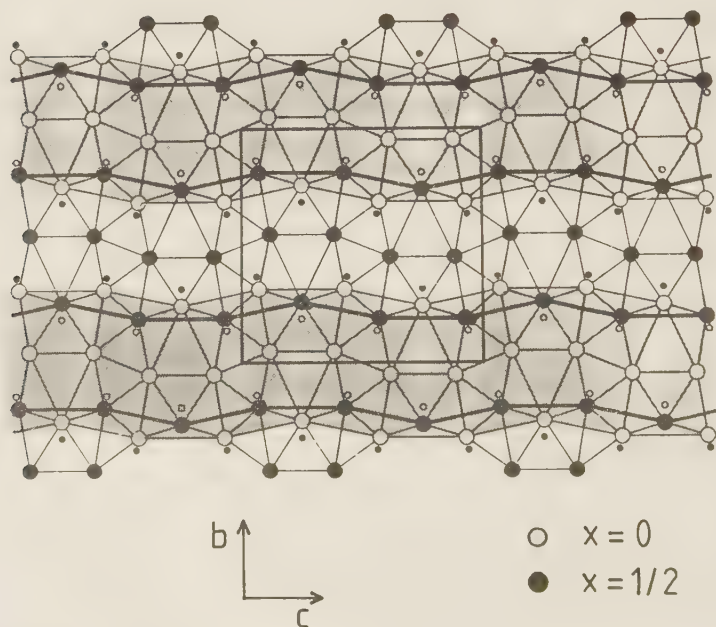


Abbildung 3.2: Die Projektion eines Ausschnittes der Struktur von $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ auf die bc -Ebene. Die Elementarzelle ist angedeutet.

übersichtlich. Aus diesem Grund ist in der Abbildung 3.3 ein Ausschnitt der Struktur - wiederum als Projektion auf die bc-Ebene - dargestellt.

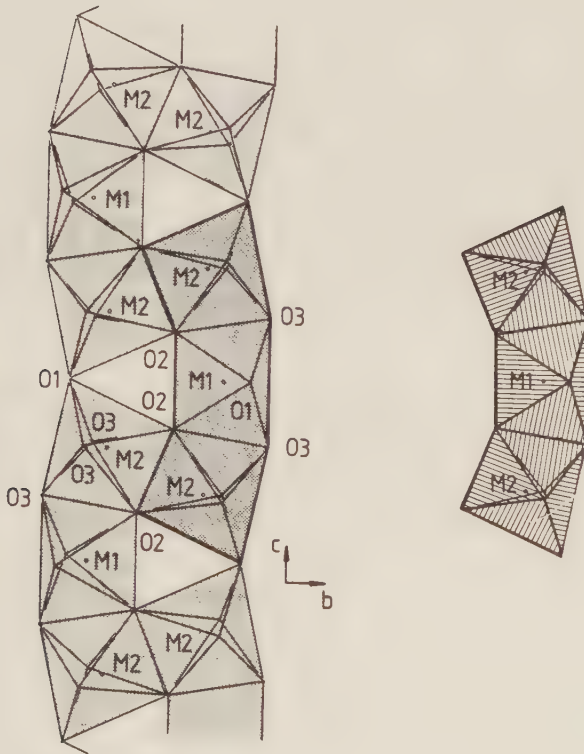


Abbildung 3.3: Projektion eines Ausschnittes der Struktur der Pseudobrookite auf die bc-Ebene

Deutlich erkennbar sind die sich wiederholenden Dreiergruppierungen aus mit Metall-Kationen besetzten Sauerstoffoktaedern, die untereinander über Kanten und Ecken zu parallel zur c-Achse verlaufenden leicht gewellten Ketten verknüpft sind. Die aus diesen Ketten in der bc-Ebene gebildeten Schichten wiederholen sich in

a-Richtung derart versetzt, daß jeweils zwei Ketten einer Schicht durch die dazwischenliegenden Ketten der darüber und darunter befindlichen Schicht miteinander verbunden sind. Daraus resultiert insgesamt ein dreidimensionales Netzwerk.

In Richtung der c-Achse treten stark verkürzte Sauerstoffabstände ($O_2 - O_2$) auf, z.B. bei Fe_2TiO_5 247 pm oder bei Al_2TiO_5 245 pm. Die normalen Sauerstoffabstände für oktaedrische Umgebungen betragen 270 bis 300 pm. Wie bereits erwähnt, ist die makroskopische thermische Ausdehnung anisometrisch. Der größte Ausdehnungskoeffizient ergibt sich in Richtung der c-Achse. In der Literatur wird dies mit dem Bestreben der Substanz erklärt, diese geringen Sauerstoff-Sauerstoff Abstände bevorzugt zu vergrößern (39). In gewisser Weise zeigt sich dieses Verhalten auch in der auffallend großen Temperaturschwingung U_{33} für die O_2 (s.Tabelle 3.1).

Die vorliegende Anordnung der Sauerstoffionen bedingt das Auftreten von zwei verschiedenen Koordinationspolyedern. Wie sich aus einer Betrachtung der Dreiergruppen in Abbildung 3.3 ergibt, werden die außenliegenden Oktaeder wesentlich stärker verzerrt als der innenliegende. Damit liegen aber die verschiedenen Typen im Verhältnis 2:1 vor. Es ist, von wenigen Fällen abgesehen, keine einfache Korrelation mit der Verteilung der im Verhältnis 2:1 vorliegenden Metallkationen auf die zur Verfügung stehenden Oktaederplätze festzustellen. Vielmehr variiert die Verteilung der Metallkationen von Verbindung zu Verbindung. Sie wird maßgeblich von der Elektronenkonfiguration und den Radien der beteiligten Ionen bestimmt. Dieses Verhalten erinnert an das Auftreten von normalen und inversen Spinellen. An den folgenden zwei Beispielen sollen verschiedene Verteilungsprinzipien verdeutlicht werden. Im Pseudobrookit ist der einfache Fall realisiert, daß die doppelt so häufig vorhandenen $Fe(3+)$ -Ionen auch die doppelt so häufig vorliegenden stark verzerrten Oktaeder (Lage M2) besetzen und entsprechend die $Ti(4+)$ -Ionen die gering verzerrten (Lage M1). Dies wurde durch Mößbauerspektroskopie nachgewiesen und kann folgendermaßen erklärt werden. Das $Fe(3+)$ -Ion mit seiner halb gefüllten 3d-Schale und damit symmetrischer Elektronenverteilung ist unempfindlich gegenüber Ver-

zerrung des Koordinationspolyeders. Das $\text{Ti}(4+)$ -Ion besitzt eine leere 3d-Schale. Dementsprechend kommen hier in erster Linie die Größenverhältnisse zum Tragen. Die größeren $\text{Ti}(4+)$ -Ionen besetzen die größeren, wenig verzerrten Oktaeder; die kleineren $\text{Fe}(3+)$ -Ionen die kleineren, stark verzerrten Oktaeder.

Beim Al_2TiO_5 liegen vollkommen andere Verhältnisse vor. Sowohl Untersuchungen in der Literatur (38), als auch eigene Untersuchungen (Kapitel 9) deuten hier auf eine statistische Verteilung der $\text{Al}(3+)$ - und $\text{Ti}(4+)$ -Kationen. Offensichtlich wirkt hier der Verteilung entsprechend den Größenverhältnissen die Tatsache entgegen, daß $\text{Al}(3+)$ -Ionen bekanntermaßen eine ideal oktaedrische Umgebung bevorzugen und deshalb die $\text{Ti}(4+)$ -Ionen teilweise aus den größeren Plätzen verdrängen.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß bei der röntgenographischen Bestimmung der Besetzungszahlen Probleme infolge der relativ hohen Absorption sowie den oft ähnlichen Streubeiträgen auftreten. Hier sollten Neutronenbeugungsuntersuchungen zu wesentlich zuverlässigeren Aussagen führen.

Durch die beschriebene Art der Verknüpfung der Koordinationspolyeder ergibt sich noch eine weitere Art von Lücken, die bei Al_2TiO_5 jedoch nicht besetzt werden. Dabei handelt es sich um ein, allerdings verzerrtes, dreifach überkapptes trigonales Prisma, das man sich folgendermaßen zusammengesetzt vorstellen kann. Die Basisflächen dieses Prismas werden durch die in Abbildung 3.3 erkennbaren Dreiecke O1-O2-O2 gebildet, die sich nach jeweils einer Identitätsperiode in a-Richtung (359,1 pm) wiederholen. An der in Abbildung 3.2 dargestellten Projektion der Elementarzelle auf die bc-Ebene ist weiterhin zu entnehmen, daß sich auf halber Höhe drei weitere O-Atome (O1 - O3 - O3) befinden, die annähernd über den Flächenmitten zu liegen kommen.

Diese Lücken werden aber in den hier betrachteten Strukturen nicht besetzt, da keine Ionen zum Einsatz kamen, die typischerweise eine solch hohe Koordination bevorzugen.

Ausdehnungsverhalten des Aluminiumtitanates

In der Technik findet Al_2TiO_5 im allgemeinen in Form polykristalliner Sinterkörper Anwendung. Der geringe Brutto-Temperaturausdehnungskoeffizient dieses Materials geht auf die stark anisotropen Ausdehnungskoeffizienten entlang der drei Kristallachsen zurück. Beim Abkühlen von der Umsetzungstemperatur ziehen sich die einzelnen Kristallite anisotrop zusammen. Dies führt bei Unterschreitung einer gewissen Temperatur im polykristallinen Sinterkörper zu einem System von Mikrorissen. Diese sind senkrecht zu den Kristallitachsen b und c orientiert. Senkrecht zu den a-Achsen treten keine Mikrorisse auf. Die a-Achsen vergrößern sich beim Abkühlen. Beim Erwärmen eines solchen mit Mikrorissen durchzogenen Sinterkörpers verläuft die thermische Ausdehnung anfangs nach der Charakteristik der a-Achse, da die Ausdehnung in b- und c-Richtung lediglich zur Heilung der Risse führt. Bei ca. 550 °C sind die Mikrorisse weitgehend ausgefüllt. Bei weiterer Temperaturerhöhung dehnt sich ein polykristalliner Sinterkörper ungefähr mit dem arithmetischen Mittel der Ausdehnungskoeffizienten des Einkristalles aus.

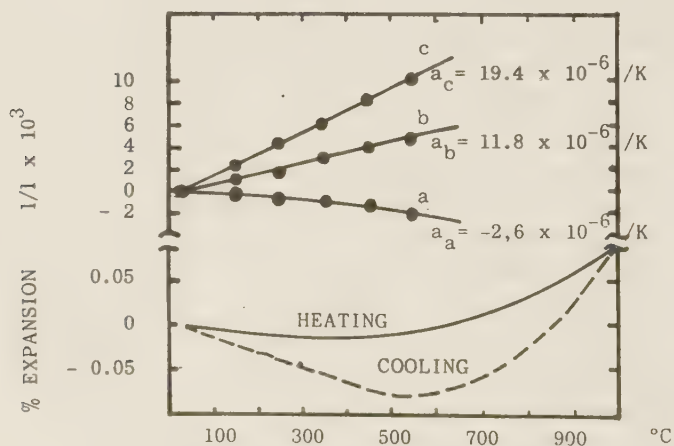


Abbildung 3.4: Die Ausdehnungscharakteristik eines $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ -Einkristalles (oben) und eines polykristallinen Sinterkörpers aus $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (unten), nach (38).

Das stark anisotrope Ausdehnungsverhalten eines Aluminiumtitanat-Einkristalles, sowie das Verhalten eines polykristallinen Sinterkörpers ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Hier ist noch zu bemerken, daß die thermische Ausdehnung eines polykristallinen Sinterkörpers eine Hysterese aufweist. Hierbei handelt es sich nach (39) um ein zeitliches Phänomen und wird folgendermaßen erklärt. Die bis zur Umkehrtemperatur rekombinierten Bindungen übertragen ihre größere thermische Ausdehnung auf den gesamten Körper. Die Abkühlkurve zeigt daher eine größere Steigung als die Aufwärmkurve. Läßt man den Körper ins thermische Gleichgewicht gelangen, so stellt sich nach einiger Zeit die für die Aufheizkurve typische Ausdehnungscharakteristik ein.

Die oben angesprochene Ausbildung eines Systems von Mikrorissen ist für die geringe mechanische Festigkeit der polykristallinen Sinterkörper verantwortlich, die deren Anwendbarkeit stark einschränkt.

Weiterhin nachteilig für die technische Anwendung des β -Aluminiumtitanates ist seine Entmischungstendenz unterhalb 1300°C . Dies ist auf die positive Bildungsenthalpie zurückzuführen. Bei Fe_2TiO_5 , das eine negative Bildungsenthalpie besitzt, ist dieses Verhalten nicht zu beobachten.

3.2 Die zur Dotierung verwendeten Oxide und ihre binären und ternären Systeme mit Al_2O_3 und TiO_2

3.2.1 Die Oxide der Fremdionen

Im folgenden sind die Oxide der zur Dotierung eingesetzten Fremdionen kurz charakterisiert.

Oxid	Struktur	Gitterkonstanten	kurze Charakterisierung
Cr_2O_3	Korundstruktur	a: 495,4 pm c: 1358,4 pm	Pulver: grün größere Kristalle: schwarz-grün Smp.: 2275 °C Dichte: 5,2 g/cm ³ (40)
Fe_2O_3	α -Form: Korundstruktur	a: 503 pm c: 1377 pm	kommt, ähnlich Al_2O_3 in mehreren Modifikationen vor. Pulver: braun größere Kristalle: rotbraun Dichte: 5,2 g/cm ³ (41)
CoO	NaCl-Struktur	a: 426 pm	Pulver: olivgrün nur an trockener Luft beständig
Co_2O_3			Pulver: braunschwarz Zersetzung bei 895 °C Dichte: 5,18 g/cm ³
Y_2O_3	< 2000°C: kubisch > 2000°C: Korundstruktur	a: 1060,4 pm a: 381 pm c: 608 pm	

3.2.2 Die binären Oxidsysteme

3.2.2.1 Binäre Oxidsysteme mit Aluminiumoxid

Cr_2O_3 (40)

bildet mit Aluminiumoxid eine vollständige Mischkristallreihe. Die Mischkristalle sind bis zu einem Gehalt von 8 Mol% Cr_2O_3 in Al_2O_3 rot (s.a. Rubin), bei einem höheren Gehalt grün gefärbt.

Fe₂O₃ (41)

bildet mit Al₂O₃ nur in geringem Ausmaß Mischkristalle. Ab 1318 °C ist bei geeignetem Mischungsverhältnis die Verbindung FeAlO₃ stabil. Sie zeigt Spinellstruktur.

CoO (42)

zeigt mit Al₂O₃ keine nennenswerte Mischkristallbildung. Die einzige Verbindung ist CoAl₂O₄ (Co-Spinell).

Co₂O₃-

Über dieses binäre System konnten in der zur Verfügung stehenden Literatur keine Angaben gefunden werden.

Y₂O₃ (43)

zeigt mit Al₂O₃ keine nennenswerte Mischkristallbildung. Es existieren drei Verbindungen: 3Y₂O₃ · 5Al₂O₃ (Yttrium-Aluminium-Granat), Y₂O₃ · Al₂O₃ und 2Y₂O₃ · Al₂O₃.

3.2.2.2 Binäre Oxidsysteme mit Titandioxid

Cr₂O₃ (44)

ist mit TiO₂ in geringem Ausmaß mischbar, zeigt aber keine Verbindungsbildung.

Fe₂O₃ (45)

zeigt in TiO₂ keine nennenswerte Löslichkeit. Als einzige Verbindung ist Fe₂TiO₅ (Pseudobrookit) stabil; sie weist eine deutliche Phasenbreite auf.

CoO (46)

bildet mit TiO₂ bei höherer Temperatur CoTiO₃ (Ilmenitstruktur) bzw. Co₂TiO₄ (Spinellstruktur).

Co₂O₃-

Über dieses binäre System konnten in der zur Verfügung stehenden Literatur keine Angaben gefunden werden.



bildet mit TiO_2 bei hohen Temperaturen Y_2TiO_5 (Pseudobrookitstruktur) und $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Yttriumdititanat).

3.2.3 Die ternären Oxidsysteme

Mit Ausnahme für das System $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ wurden in der zur Verfügung stehenden Literatur nur wenige Angaben gefunden. Dieses wurde 1958 von Hamelin (47) bei Temperaturen oberhalb 1400 °C näher untersucht. Hierbei wurde als maximal verträglicher Substitutionsgrad für die Aluminiumtitanatstruktur ein Gehalt von ca. 20 Atom% Cr(3+) bei 1600 °C festgestellt. Bei höheren Substitutionsgraden treten Mehrphasensysteme auf (s.a. Kapitel 7.1).

3.3 Phasenzusammensetzung der Hydroxidniederschläge der verwendeten Ionen im Temperaturbereich bis 1400 °C

3.3.1 Aluminiumhydroxid

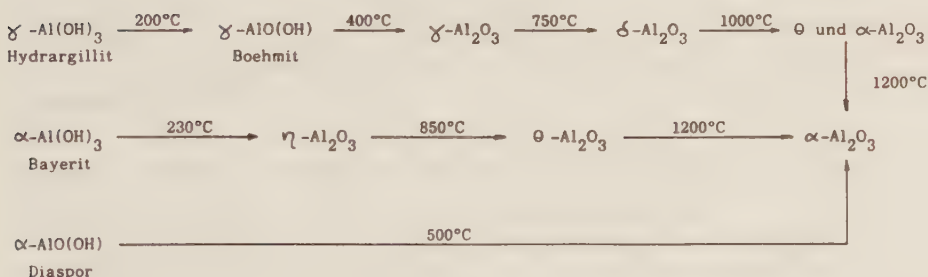
Wird Aluminiumhydroxid durch Zugabe von Basen zu Aluminiumsalzlösungen ausgefällt, so entsteht zuerst ein Niederschlag von amorphem Aluminiumhydroxid mit unterschiedlichem Wassergehalt. Der amorphe Niederschlag wandelt sich bei Raumtemperatur langsam, beim Erhitzen schnell, über Boehmit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) und Bayerit ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) in den monoklinen Hydrargillit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) um.

Bei langsamer Zugabe von Säuren zu basischen Aluminatlösungen fällt im allgemeinen bereits gut kristallisierter Hydrargillit aus. Wird die Säure schnell zugegeben, so bildet sich zunächst metastabil Bayerit. Dieser wandelt sich dann allmählich in die stabile Modifikation Hydrargillit um.

In der Struktur der α -Modifikationen läßt sich das Sauerstoff-Teilgitter von der hexagonal-dichtesten Packung, für die γ -Modifikationen von der kubisch dichtesten Packung ableiten.

Die mit steigender Temperatur auftretenden Phasen und deren Umwandlungstemperaturen sind in der nachfolgenden Aufstellung zusammengefaßt. Dabei soll angemerkt werden, daß es sich hier speziell im Bereich der niedrigen Temperaturen um idealisierte Umwandlungstemperaturen der einzelnen Hydroxide bzw. Oxid-Hydroxide handelt. Die Systeme reagieren sehr empfindlich auf Verunreinigungen und Alterungsbedingungen.

Tabelle 3.2: Die mit steigender Temperatur auftretenden Phasen und deren Umwandlungstemperaturen für aus Aluminiumsalzlösungen hergestellte $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschläge. Die Daten sind aus der Literatur zusammengestellt (46,48).



3.3.2 Titanhydroxid

Gibt man zu einer sauren Titansalz-Lösung Base, so fällt bereits bei einem pH von ca. 1.5 ' $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ' aus. Beim Stehen unter Mutterlauge vermindert sich der Wassergehalt des Niederschlags irreversibel (49). Die ungefähre Zusammensetzung nach dem

Altern kann mit ' $\text{TiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ' angegeben werden. Schon bei geringer Temperaturerhöhung verliert der Niederschlag, wie aus Tabelle 3.3 zu entnehmen ist, den größten Teil des Wassergehaltes.

Tabelle 3.3: Wassergehalt eines Niederschlages der Zusammensetzung ' $\text{TiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ' nach Erwärmen. Die Werte sind aus (50) entnommen.

Glühdauer (h)	Temperatur °C	Wassergehalt (Gew%)
3	150	5.85
3	230	3.11
6	220	1.74

Wird ein amorpher Niederschlag von $\text{TiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ steigender Temperatur ausgesetzt, so treten zuerst die Reflexe von Anatas auf. Dieser wandelt sich bei höheren Temperaturen in Rutil um. Brookit, die dritte Modifikation des Titandioxides, kann auf diese Weise nicht hergestellt werden.

Die Temperatur, bei der sich Anatas in Rutil umwandelt, hängt vom verwendeten Titansalz und von der weiteren Vorbehandlung des $\text{TiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Niederschlages ab. Wenn die Fällung aus stark saurer Lösung oder aus salzsaurer Lösung erfolgte oder wenn bei erhöhter Temperatur gearbeitet wurde, liegt die Umwandlungstemperatur relativ niedrig. Sie erhöht sich, wenn der Niederschlag vor dem Erwärmen gealtert war oder wenn bei der Fällung geringe Mengen an Schwefelsäure oder an Sulfat-abspaltenden Substanzen vorlagen.

3.3.3 Die Hydroxide der verwendeten Fremdionen

Chrom(III)-Hydroxid

Das amphotere $\text{Cr}(\text{OH})_3$ fällt bei der Zugabe von Basen zu einer sauren Lösung von Cr(III)-Salzen als grau-grüner Niederschlag aus. Unter Wasserabgabe entsteht daraus beim Erwärmen leicht Cr_2O_3 .

Eisen(III)-Hydroxid

Ein Verbindung der Bruttoformel ' $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ' existiert nicht. Vielmehr bilden sich bei der Fällung sofort zwei- oder mehrkernige Hydroxokomplexe. Der frische, wasserhaltige Niederschlag wird am besten mit ' $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ' beschrieben.

Der Eisen-Oxidhydroxid-Niederschlag verliert oberhalb 200 °C sein Wasser unter Bildung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dessen Struktur isomorph zur Korundstruktur ist. Oberhalb 1200 °C bildet sich unter Sauerstoffabspaltung Fe_3O_4 .

Cobalt(II)-Hydroxid

Beim Versetzen einer Co(II)-Salzlösung mit Base fällt $\text{Co}(\text{OH})_2$ zunächst als blauer Niederschlag aus, der sich bald blaß-rosa färbt. An Luft wird der Niederschlag leicht zu braunem $\text{CoO}(\text{OH})$ oxidiert. Das Hydroxid geht beim Erhitzen zwischen 400 und 500 °C in blauschwarzes Co_3O_4 über. Die Entwässerung von $\text{CoO}(\text{OH})$ zu Co_2O_3 ist nur unter besonderen Bedingungen möglich.

Yttrium(III)-Hydroxid

$\text{Y}(\text{OH})_3$ kann durch Zugabe von Basen zu einer Yttrium-Salzlösung als farbloser Niederschlag ausgefällt werden. Es wandelt sich beim Erhitzen bei 750 °C in kubisches Y_2O_3 um (51). Oberhalb 2000 °C entsteht das hexagonale Y_2O_3 . Es kristallisiert in Korundstruktur.

4 Experimenteller Teil

4.1 Darstellung der Ausgangssubstanzen

4.1.1 Allgemeines

Die meisten der in der Literatur angesprochenen Darstellungsmöglichkeiten für Aluminiumtitanat gehen entweder von den beteiligten Oxiden als Reaktionspartnern aus (9,10,13) oder beruhen auf experimentell sehr aufwendigen Methoden (52,53,54).

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Mischungen wurden alle durch gemeinsame Fällung der Hydroxide aus einer schwach alkalischen Lösung hergestellt, angelehnt an ein Verfahren von Yagamucchi (54). Die naheliegende Möglichkeit zur Herstellung dotierter Aluminiumtitanate mittels inniger Vermischung der Oxide und anschließendem Glühen wurde nicht verwendet. Bei dieser Vorgehensweise ist die homogene Durchmischung der Komponenten wesentlich schwerer zu erreichen. Außerdem bringt die extreme Härte des α - Al_2O_3 bei der Verarbeitung Probleme mit sich. So können Pastillen nur mit Bindemittel hergestellt werden und das Verreiben der Oxide führt u.U. aufgrund des hohen Abriebs zu einer Verunreinigung der Substanzen.

Sowohl die Darstellung der Ausgangssubstanzen für das reine Aluminiumtitanat als auch für die dotierten Systeme verlief nach einem einheitlichen Schema. Aus diesem Grund wird nur eine gemeinsame Versuchsvorschrift angegeben. Die genauen Ansatzgrößen, die Beschreibung der entstandenen Produkte sowie die Auflistung der verwendeten Chemikalien sind im Anhang tabellarisch zusammengefaßt.

4.1.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ausgangssubstanzen

Aluminium (Al^{3+}) und Titan (Ti^{4+}) wurden in Form ihrer Isopropylate eingebracht. Aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungen wurde auf Wasserausschluß geachtet.

Deshalb wurde die Apparatur vorher im Trockenschrank ausgeheizt.

Titanisopropylat Ti(isopr)_4 ist oberhalb 14°C flüssig. Alle anderen Komponenten waren in Ti(isopr)_4 hinreichend löslich, so daß auf wasserfreien Isopropanol als Lösungsmittel verzichtet werden konnte. Das abgewogene Ti(isopr)_4 wurde bei Raumtemperatur in einem 1L-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und CaCl_2 -Trockenrohr vorgelegt.

Für dotierte Ausgangssubstanzen wurde zunächst die berechnete Menge an $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeNH}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{YCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zugegeben und bei leicht erhöhter Temperatur (Wasserbad mit ca. 60°C) so lange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Dieser Schritt dauerte je nach Verbindung und zugefügter Menge bis zu zwei Tage. Das Hydratwasser der zugesetzten Verbindungen führte nicht zu beobachtbaren Hydrolyseerscheinungen.

Anschließend wurde die berechnete Menge an Aluminiumisopropylat Al(isopr)_3 zugegeben und die Mischung bei ca. 110°C Badtemperatur nochmals so lange gerührt, bis eine klare bzw. weitgehend klare Lösung entstanden war.

In der Hitze wurden anschließend unter stetigem Rühren ca. 250–500 ml einer 4n Ammoniaklösung p.a. möglichst zügig zutropft. Im Falle der Anwesenheit von $\text{Co}(2+)$ -Ionen wurde eine äquivalente Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid verwendet, um die Bildung löslicher Ammoniumkomplexe zu vermeiden. Unter heftiger Dampfentwicklung infolge des bei der Hydrolyse freigesetzten Isopropanols fiel ein voluminöser Niederschlag aus.

Anschließend wurde der Niederschlag über Nacht bei ca. 100°C Badtemperatur unter Rühren gealtert. Dann wurde in einer möglichst großen Porzellannutsche abgesaugt und portionsweise mit ca. 1 Liter destilliertem Wasser, das mit NH_3 p.a. bzw. im Falle von $\text{Co}(2+)$ mit Tetramethylammoniumhydroxid auf einen pH-Wert von ca. 8 eingestellt war, gewaschen. Als Endprodukt ergab sich ein sehr feinteiliger, homogener, wasserhaltiger Niederschlag.

Dieser wurde in ein Becherglas überführt und ca. 1 Tag im Trockenschrank bei 140° C getrocknet. Anschließend wurde die Substanz fein zerrieben, einen weiteren Tag im Kammerofen bei 330° C getrocknet und wiederum feinst zerrieben. Damit erhielt man schließlich feinteilige Pulverproben, die sich ausgezeichnet zu Tabletten pressen ließen. Die so hergestellten Produkte dienten als Ausgangssubstanzen für die weiteren Versuche. Sie waren alle röntgenographisch amorph.

Andere Herstellungsverfahren, insbesondere der Einsatz von Aluminiumhalogeniden, bewährten sich nicht.

Im Falle der dotierten Systeme wurden die Ansätze so groß gewählt, daß alle Versuche mit dem gleichen Ausgangspräparat durchgeführt werden konnten.

Nach den Literaturangaben kann davon ausgegangen werden, daß die Fällung der Hydroxide unter den oben genannten Bedingungen quantitativ erfolgt. Auf eine Ausbeutebestimmung, die zudem über Zurückrechnen, ausgehend von bei hohen Temperaturen geglühten Proben, hätte durchgeführt werden müssen, wurde daher verzichtet.

Bis auf wenige Ausnahmen wurden Gewicht und Form der Proben standardisiert. Aus je 0.300 ± 0.001 g der Ausgangssubstanzen wurden Tabletten von 10 mm Durchmesser gepreßt. Der Preßdruck betrug 63.6 ± 2.5 kN/cm² (636 ± 25 MPa), die Preßdauer eine Minute.

4.2 Analysen

Die Umwandlung der wie oben beschrieben dargestellten amorphen Ausgangssubstanzen zu den kristallinen Aluminiumtitanaten erfordert sehr hohe Temperaturen. Infolgedessen muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß die Zusammensetzung der Proben nach dem Glühen infolge teilweisen Verdampfens der leichter flüchtigen Oxide der zugesetzten Fremdionen vom eingesetzten stöchiometrischen Verhältnis abweicht. Insbesondere im Fall der Cr(3+)- und Co(3+)- Dotierungen deutete sich das Verdampfen durch eine deutliche Verfärbung der Probenbehältnisse aus Korund an (grün durch Cr_2O_3 bzw. blau durch CoAl_2O_4). Hier wurde deshalb die Zusammensetzung stichprobenartig an ausreichend lange geglühten Proben untersucht.

Für das reine Aluminiumtitanat erschienen Analysen als unnötig, da sowohl Al_2O_3 als auch TiO_2 sehr schwerflüchtig sind. Diese Annahme erscheint dadurch belegt, daß phasenreine Produkte mit korrekten Gitterparametern entstanden.

Bei mineralogischen Untersuchungen (55) wurde eine vollständige Mischbarkeit zwischen den Endgliedern Fe_2TiO_5 und Al_2TiO_5 festgestellt. Dieses Verhalten wurde auch bei den hier verwendeten Darstellungsbedingungen gefunden. Die entsprechend der Regel nach Vegard zu erwartende lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Substitutionsgrad wurde von den experimentellen Daten hervorragend erfüllt (vgl. Abschnitt 7.2). Die Extrapolation des gefundenen Zusammenhangs ergab exakt die in der Literatur verzeichneten Werte für Fe_2TiO_5 . Dies deutet darauf hin, daß hier keine nennenswerten Verluste an Fe(3+) stattgefunden haben sollten. Aus diesem Grund wurde hier ebenfalls auf eine aufwendige Analyse verzichtet.

Im Fall der Yttrium-dotierten Proben erübrigt sich eine chemische Analyse, da sich in keinem Fall Y(3+)-haltige Aluminiumtitanate bildeten. Die stattdessen entstandenen Produkte konnten eindeutig als $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - sowie Al_2O_3 und TiO_2 - identifiziert werden.

- Analysen von mit Cr(3+) dotierten Proben

Die Proben wurden 7h bei 1440° C gegläht. Der Gehalt an Rutil wurde als korrekt vorausgesetzt, der Anteil an Cr(3+) und Al(3+) bestimmt und der Sauerstoffgehalt entsprechend der Stöchiometrie ergänzt. Die Analysen wurden am Institut Fresenius in Taunusstein durchgeführt. Die Ergebnisse sind den eingewogenen Zusammensetzungen in der nachfolgenden Tabelle 4.1 gegenübergestellt.

Tabelle 4.1: Eingewogener und gefundener Gehalt an Cr(3+)

	Bruttozusammensetzung	Gew%	Gew%
eingewogen	$\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{1.9}\text{TiO}_5$	Cr 2.80	Al 28.54
gefunden	-----	2.8	
eingewogen	$\text{Cr}_{0.4}\text{Al}_{1.6}\text{TiO}_5$	Cr 10.75	Al 23.14
gefunden	$\text{Cr}_{0.395}\text{Al}_{1.605}\text{TiO}_5$	11.0	23.2
eingewogen	$\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{1.2}\text{TiO}_5$	Cr 20.5	Al 16.53
gefunden	$\text{Cr}_{0.818}\text{Al}_{1.182}\text{TiO}_5$	22.0	16.5

Die gefundenen molaren Verhältnisse zwischen Cr(3+) und Al(3+) stimmen mit den sich aus den Einwaagen ergebenden Werten gut überein. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Zusammensetzung der Cr(3+)-dotierten Proben durch das Glühen nicht merklich verändert wird. Die beobachtete Grünfärbung der Probenbehältnisse muß daher durch kleinste Mengen verdampften Chromoxids verursacht worden sein, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

- Analysen von mit Cobalt dotierten Proben

Die Proben wurden 7h bei 1460° C gegläht. Der Gehalt an Rutil wurde als korrekt vorausgesetzt, der Gehalt an Al(3+) und Cobalt bestimmt und der Sauerstoffgehalt entsprechend der Stöchiometrie ergänzt. Die Analysen wurden ebenfalls am Institut Fresenius in Taunusstein durchgeführt.

Aus den Röntgendiffraktogrammen konnte speziell bei den höher dotierten Proben ein Teil des eingesetzten Cobalts neben dem Co^{III} auch als Co^{II} in Form von CoAl_2O_4 detektiert werden. Dadurch sind die chemischen Analysen in der hier durchgeführten Form nicht mehr eindeutig bestimmt, da der Sauerstoffgehalt von der Oxidationsstufe des Cobalts abhängt. Das Verhältnis von Co^{II} zu Co^{III} ist aber nicht eindeutig festzulegen. Um trotzdem einen Vergleich mit den Analysenwerten durchführen zu können, wurden aus den eingewogenen Molverhältnissen die berechneten Gewichtsanteile der Ionen $\text{Co}(2+/3+)$ und $\text{Al}(3+)$ unter Annahme der beiden Grenzfälle, nämlich, daß zum einen das gesamte Cobalt zweiwertig und zum anderen dreiwertig vorliegt, berechnet. Wie in Tabelle 4.2

Tabelle 4.2: Eingewogener und gefundener Gehalt an Cobalt

- vgl. Text

	Bruttozusammensetzung	Gew%	Gew%
eingewogen	$\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{1.94}\text{TiO}_5$	Co^{II} 1.91 Co^{III} 1.90	Al 29.32 29.24
gefunden	-----	Co 1.7	
eingewogen	$\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{1.9}\text{TiO}_5$	Co^{II} 3.17 Co^{III} 3.15	Al 28.57 28.45
gefunden	Co:0.087 Al:1.913	Co 2.7	28.10
eingewogen	$\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{TiO}_5$	Co^{II} 6.26 Co^{III} 6.20	Al 26.73 26.51
gefunden	Co: 0.178 Al:1.82	Co 5.6	27.3

zu erkennen ist, unterscheiden sich die berechneten Gewichtsanteile dieser beiden Grenzfälle nur geringfügig. Für den Vergleich der eingesetzten Molverhältnisse von Aluminium und Cobalt mit den gefundenen Werten sind diese Betrachtungen ohne Belang.

In der Tabelle 4.2 sind die Analysenergebnisse den beiden berechneten Grenzfällen gegenübergestellt. Der Cobaltgehalt der geglühten Proben ist deutlich geringer als der Einwaage entspräche. Zwischen den gefundenen und den sich aus der Einwaage ergebenden Werten ergibt sich - wie in Abb. 4.1 zu sehen ist - ein linearer Zusammenhang. Aus den Zahlenwert der Steigung folgt, daß ca. 10 Prozent der eingesetzten Menge an Cobalt im Verlauf des Glühens aus der Probe entweichen.

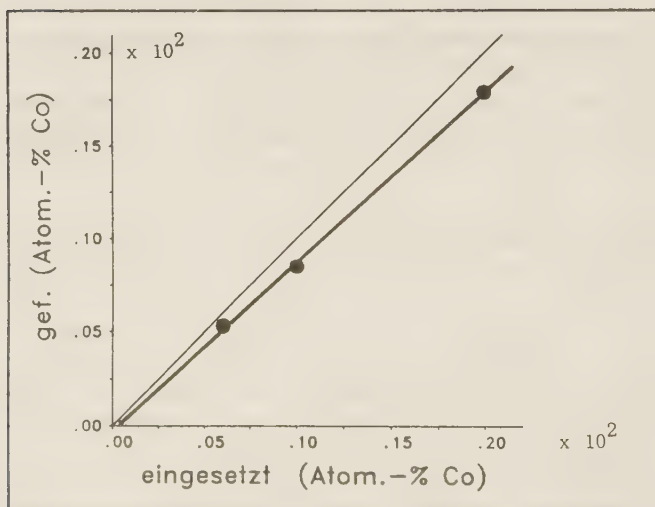


Abb. 4.1: Abhängigkeit des gefundenen Cobaltgehaltes der geglühten Proben vom Gehalt der Ausgangsgemische entsprechend der Einwaage

Steig.: 0.91 (3) Achs.: -0.003 (4) Korr.: 0.9994

4.3 Geräte und Methoden

4.3.1 Geräte

Zur Herstellung der hochgebrannten Proben und zur Durchführung kinetischer Untersuchungen standen die folgenden Öfen zur Verfügung.

Bis zu einer Temperatur von 950° C wurden Simon-Müller Öfen eingesetzt. Die Temperaturregelung erfolgte mit Hilfe eines Thyrotakts auf ca. 10° C genau. Zur Temperaturmessung diente ein NiCr-Ni Thermoelement.

Mit Kammeröfen der Firma Naber konnten Temperaturen bis 1100° C erreicht werden. Sie verfügten über eine werksseitig eingebaute Temperaturregelung. Die Temperaturmessung erfolgte ebenfalls über ein NiCr-Ni Thermoelement. Der große Ofenraum und die Konstruktion des Kammerofens bedingen ein nicht vollständig homogenes Temperaturprofil. Daher wurde bei der Benutzung der Kammeröfen darauf geachtet, daß die Proben stets auf den gleichen Positionen zu stehen kamen.

Höhere Temperaturen bis ca. 1480° C konnten mit zwei Silitrohröfen der Firma Heräus erzielt werden. Die Temperaturregelung erfolgte durch einen Thyrotakt mit nachgeschaltetem Transformator, die Temperaturmessung mittels eines PtRh-Pt Thermoelementes. Durch das Bauprinzip des Röhrenofens bedingt sollte die Temperaturmessung hierbei möglichst nahe an der Probe erfolgen.

Ebenfalls für Temperaturen bis 1480° C stand ein, von der Bauart einem Simon-Müller Ofen entsprechender PtRh-Ofen zur Verfügung. Dieser wurde ebenfalls mit einem Thyrotakt und nachgeschaltetem Transformator geregelt. Zur Temperaturmessung diente ein PtRh6-PtRh30 (EL 18) Thermoelement. Der Vorzug eines homogenen Temperaturprofils mußte bei dieser Bauart leider durch einen kleinen Ofenraum erkauft werden.

Als Probenbehälter dienten unglasierte Tiegel und bei höheren Temperaturen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen.

Einige ausgewählte Proben konnten mit einem Hochfrequenzofen der Fa. Philips im Iridiumtiegel an Luft auf Temperaturen bis zu 1800 °C erhitzt werden. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pyrometer. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.2 skizziert.

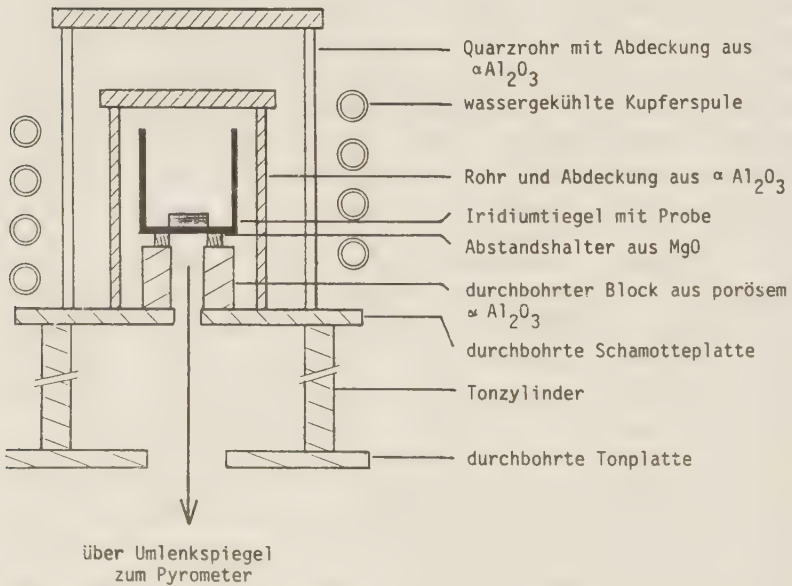


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau der Hochfrequenzapparatur im Querschnitt

4.3.2 Röntgenographische Methoden

4.3.2.1 Bestimmung der Phasenzusammensetzung

Die qualitativen und quantitativen Bestimmungen der Phasenzusammensetzung von geglühten Proben wurden mittels Röntgendiffraktogrammen durchgeführt. Dafür standen zwei Pulverdiffraktometer der Firma Philips (PW 1050/25 und PW 1050/80) zur Verfügung. Als Strahlung diente Ni-gefilterte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 154.18 pm.

Die sorgfältig pulverisierte Probe wurde in die ausreichend tiefe Ausfräsung (s. Anhang) eines flachen Probenträgers aus Aluminium oder Kunststoff gestreut und vorsichtig glattgedrückt. Ein intensives Glattstreichen ist zu vermeiden, da ansonsten unerwünschte Textureffekte auftreten können. Es wurde mit dem Blendensatz $1/2^\circ - 0.1\text{mm} - 1/2^\circ$ gearbeitet. Die Peakflächen wurden planimetrisch ermittelt. Die endgültigen Werte ergaben sich aus dem arithmetischen Mittel von drei unabhängigen Röntgenaufnahmen.

Quantitative Phasenbestimmung

Bei der Bildung der kristallinen Phasen aus den bei 300 °C vorbehandelten Hydroxiden mußte mit einem erheblichen amorphen Anteil gerechnet werden. Aus diesem Grund wurde für die quantitative Bestimmung der Phasenzusammensetzung die experimentell aufwendige Methode des inneren Standards herangezogen. Als innerer Standard wurde NaCl (99.999 %ig) gewählt, das stets im gleichen Gewichtsverhältnis von 1:8 mit den gepulverten Proben feinst verrieben wurde. Um eine möglichst homogene Vermischung zu erhalten, wurden diese Gemische dabei mit etwas Aceton angefeuchtet.

Von diesen Gemischen wurden dann Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Jede Messung wurde dreimal ausgeführt, wobei die Lage des Probenträgers jedesmal geringfügig verändert wurde.

Für die anschließende quantitative Auswertung der Diffraktogramme wurden die folgenden Reflexe herangezogen:

Verbindung	h k l	Reflexlage in 2 θ (CuK α)
Natriumchlorid	2 0 0	31.65
β -Aluminiumtitanat	0 2 3	33.4 - 33.7
Korund	1 0 4	34.95 - 35.13
Rutil	1 0 1	36.09

Für die weiteren Berechnungen wurden die arithmetischen Mittel aus den je dreimal erhaltenen Verhältnissen der Peakflächen

Fläche(β -Aluminiumtitanat) / Fläche(Natriumchlorid)

Fläche(Korund) / Fläche(Natriumchlorid)

Fläche(Rutil) / Fläche(Natriumchlorid)

herangezogen.

Unter der Voraussetzung, daß der innere Standard stets im gleichen Gewichtsverhältnis zur Probe zugemischt wird, gilt nach Klug und Alexander (56) der folgende Zusammenhang:

$$x_J = k \cdot \frac{I_{iJ}}{I_{kS}}$$

x_J = Gewichtsanteil der zu bestimmenden Substanz im vorliegenden Gemisch

k = Proportionalitätskonstante

I_{iJ} = Intensität des i-ten Reflexes der zu bestimmenden Substanz

I_{kS} = Intensität des k-ten Reflexes des zugemischten Standards

Der unbekannte Gewichtsanteil einer bestimmten Substanz im Gemisch berechnet sich demnach aus dem Flächenverhältnis eines betrachteten Reflexes der Substanz zu einem Reflex des inneren Standards durch Multiplikation mit der Proportionalitätskonstanten 'k'.

Der Faktor 'k' ist abhängig von den im Gemisch vorliegenden Substanzen sowie den zur Analyse herangezogenen Reflexen und muß daher experimentell bestimmt werden. In den hier betrachteten Fällen hängt die Intensität der Reflexe und damit auch der Faktor 'k' von der Art des verwendeten Fremdions und vom Dotierungsgrad ab. Deshalb mußte für jedes Fremdion und für jeden Dotierungsgrad eine eigene Eichgerade aufgestellt werden.

Als Eichproben wurden selbst hergestellte Mischungen aus dotiertem Aluminiumtitanat, (dotiertem) Korund und Rutil verwendet. Zu diesem Zweck wurde zum einen für eine bestimmte Dotierung eine Probe der entsprechenden Ausgangssubstanz bei 1440° C so lange geglüht, bis - nach Guinier-Aufnahmen - phasenreines dotiertes Aluminiumtitanat vorlag. Des weiteren wurde eine zweite Probe derselben Ausgangssubstanz so lange unterhalb der Stabilitätsgrenze des Aluminiumtitanates geglüht, bis sie vollständig als (dotiertes) Aluminiumoxid und Rutil kristallin vorlag. Dabei stellte sich zwangsläufig von selbst das korrekte molare Verhältnis von Aluminiumoxid und Rutil ein. Zusätzlich ist zu erwarten, daß die Verteilung der Fremdionen in den so hergestellten Proben identisch mit der bei der Zersetzung von kristallinen Aluminiumtitanaten entstehenden Phasen sein sollte.

Aus diesen beiden Komponenten wurden die Eichmischungen in verschiedenen Gewichtsverhältnissen angesetzt und wie oben beschrieben ausgewertet. Anschließend wurden für jede Komponente, also Rutil, (dotiertes) Aluminiumoxid und dotiertes Aluminiumtitanat $\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{TiO}_5$, die gefundenen Reflexflächenverhältnisse gegen die eingewogenen Gewichtsanteile aufgetragen. Dies führte, wie von der Theorie gefordert, zu linearen Zusammenhängen. Die Steigungen der so ermittelten Ausgleichsgeraden entsprechen direkt dem jeweiligen Proportionalitätsfaktor 'k'.

Eine Zusammenstellung aller Meßergebnisse und Eichgeraden ist im Anhang zu finden. In den Abb. 4.3 und 4.4 ist der gefundene lineare Zusammenhang für das reine Aluminiumtitanat und für eine Fe(3+)-Dotierung (5 Atom-% Fe) graphisch dargestellt.

Für höhere Fe(3+)-Dotierungen war die Aufstellung von Eichgeraden nach dem obigen Muster nicht möglich. Beim Glühen unterhalb der Stabilitätsgrenze des Fe(3+)-dotierten Aluminiumtitanates bildet sich aufgrund einer Mischungslücke im System α -Al₂O₃ - α -Fe₂O₃ ein Dreiphasensystem aus. Hier liegt neben mit etwas Fe(3+) dotiertem α -Al₂O₃ und Rutil stets noch Fe₂TiO₅ vor. Für höhere Co(3+)-Dotierungen konnten ebenfalls keine Eichgeraden aufgenommen werden. Hier liegt unterhalb der Stabilitätsgrenze der Aluminiumtitanate neben α -Al₂O₃ und Rutil noch CoAl₂O₄ vor.

In diesen Fällen mußte auf die gleichzeitige Bestimmung der Anteile an dotiertem Aluminiumoxid und Rutil neben dem dotierten Aluminiumtitanat verzichtet werden. Die Proportionalitätskonstanten für das dotierte Aluminiumtitanat konnten hier nur über die Probe mit 100%igem Gewichtsanteil an Aluminiumtitanat ermittelt werden. Zur besseren Absicherung wurde der endgültige Faktor als Mittelwert von mehreren, unabhängig voneinander hergestellten Proben bestimmt. Da diese 'k'-Werte aber trotzdem eine größere Unsicherheit aufweisen sollten als die über Ausgleichsgeraden ermittelten Faktoren, sind die ersteren in der Zusammenstellung im Anhang besonders gekennzeichnet.

Eichmessungen für mit Y(3+)-dotierten Proben erübrigten sich, da keine Bildung von Y(3+)-dotierten Aluminiumtitanaten erfolgte.

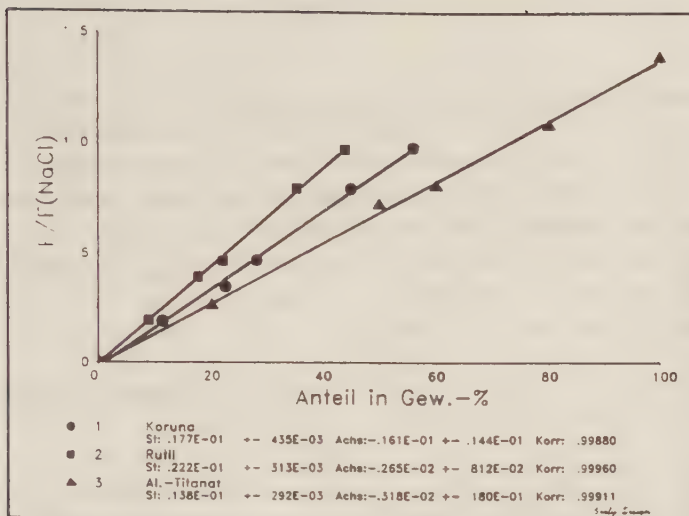


Abbildung 4.3: Eichmessungen zur röntgenographischen Bestimmung der quantitativen Phasenzusammensetzung für die undotierten Ansätze. Erläuterung: s. Text. Punkte: gemessene Werte; durchgezogene Gerade: Regressionsgerade.

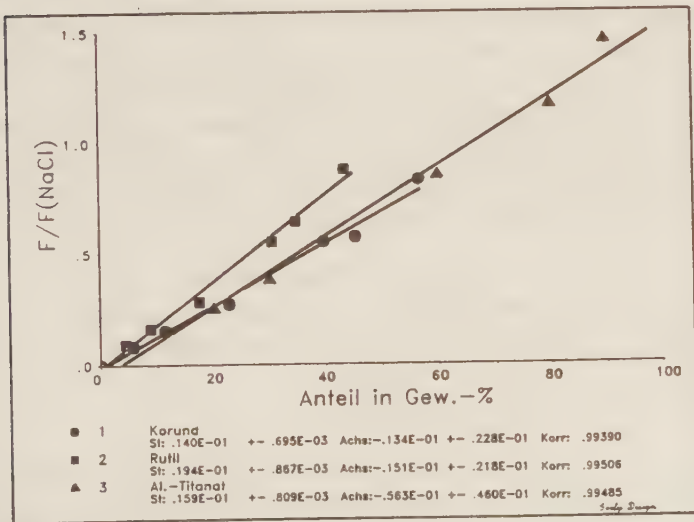


Abbildung 4.4: Eichmessungen zur röntgenographischen Bestimmung der quantitativen Phasenzusammensetzung für die mit 5 Atom% Fe(3+) dotierten Ansätze. Erläuterung: s. Text. Punkte: gemessene Werte; durchgezogene Gerade: Regressionsgerade.

4.3.2.2 Bestimmung der Gitterparameter

Zur Ermittlung der exakten Gitterparameter wurden Guinier-Filmaufnahmen angefertigt. Dafür stand eine Kamera nach Guinier-Johansson zur Verfügung. Die Wellenlänge der an einem Germaniumeinkristall monochromatisierten $\text{CuK}_{\alpha,1}$ -Strahlung beträgt 154.0562 pm. Als Eichsubstanz diente hochreines Silicium mit einer Gitterkonstanten von 357.088 pm.

Zur Indizierung und Verfeinerung standen die Programme PULVER (57) und GIVER (58) zur Verfügung.

4.3.2.3 Pulverprofilanalysen

An einigen ausgewählten Substanzen sollten mittels Pulverprofilanalysen eingehendere Untersuchungen zur Struktur durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurden diese Proben mit einem Diffraktometer in Guiniergeometrie vermessen. Diese erlaubt eine höhere Auflösung bezüglich des Beugungswinkels. Als Strahlung diente wiederum an einem Germaniumkristall monochromatisierte $\text{CuK}_{\alpha,1}$ -Strahlung der Wellenlänge 154.0562 pm. Die Schrittweite betrug 0.02° in Θ . Mit einer externen Absorptionskorrektur konnten die so gewonnenen Daten nach der Methode von Rietveld (59) bzw. mit der für Röntgenaufnahmen geeigneten Young-Version (60) ausgewertet werden. Die Ergebnisse dieser Pulverprofilanalysen werden im Kapitel 9 eingehend behandelt.

Alle verwendeten Rechenprogramme waren an den Cyber-Rechenanlagen am 'Leibniz'-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, installiert.

4.3.2.4 Einkristalluntersuchungen

Von einigen $\text{Fe}(3+)$ -Dotierungen konnten Einkristalle erhalten werden. Von diesen wurden Drehkristall- und Weissenberg-

aufnahmen angefertigt. An einem Einkristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Zur Bestimmung der Reflexintensitäten sowie der Gitterkonstanten wurde der Kristall an einem Automatischen Einkristall-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius (CAD4) vermessen. Zur Auswertung der Daten stand das Programm SHELX76 (61) zur Verfügung.

4.3.3 Weitere Methoden

- Messungen am Festkörper-UV-Gerät

Von Cobalt-dotierten Proben wurden - zur Charakterisierung des Oxidationszustandes der Co-Ionen - Festkörper-UV-Messungen (Perkin Elmer 550) durchgeführt. Die feingepulverte Probe wurde gleichmäßig dicht in eine 1mm Küvette gefüllt. Als Vergleichssubstanz diente käufliches BaSO_4 . Die Reflexion in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge wurde im Bereich zwischen 200 und 800 nm aufgezeichnet. Um die Feststellung der Absorptionsmaxima zu erleichtern, wurde noch die erste Ableitung registriert.

- Messungen am Rasterelektronenmikroskop

Einige Proben konnten an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeoul untersucht werden. Da die Proben selbst nicht genügend leiten, wurde nach dem Sputter-Verfahren eine dünne Goldschicht aufgebracht.

5 Untersuchungen zur Phasenzusammensetzung oberhalb 350 °C

Die beim Erhitzen von aus wässriger Lösung ihrer Salze gefällten Aluminiumhydroxid- und Titanhydroxid-Niederschlägen jeweils auftretenden Phasen und deren Umwandlungen sind im gesamten Temperaturbereich bekannt.

Ziel der folgenden Untersuchungen war es zum einen, das entsprechende Verhalten der aus den Isopropylaten durch Hydrolyse hergestellten Aluminiumhydroxid- und Titanhydroxid-Niederschlägen zu ermitteln. Zum anderen sollte die gegenseitige Beeinflussung dieser Komponenten in den durch Kopräzipitation hergestellten Niederschlägen untersucht werden.

Davon ausgehend sollten analoge Untersuchungen an den dotierten Ausgangssubstanzen durchgeführt werden.

5.1 Versuchsdurchführung

Für die Untersuchung der Phasenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Glühtemperatur wurden von jeder Ausgangssubstanz je ca. 6g in einen unglasierten Tiegel gefüllt. Anschließend wurde die Temperatur, bei 350 °C beginnend, mit einer Schrittweite von etwa 50° bis auf etwa 1350 °C erhöht. Auf jeder Temperaturstufe wurde so lange geglüht, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte. Dies war nach etwa zwei Tagen Glühdauer der Fall.

Bei jeder Temperaturstufe wurde die Phasenzusammensetzung der Substanz röntgenographisch bestimmt. Hierzu wurde der Winkelbereich von 18 bis 40° in 2θ herangezogen. Die Aufnahmegegeschwindigkeit betrug 1 °/min.

Die als Referenzproben ebenfalls zum Versuch hinzugenommenen Niederschläge von reinem $\text{TiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ wurden analog den Kopräzipitaten (Abschnitt 4.1.2) hergestellt und weiterbehandelt. Da $\text{Al}(\text{isopr})_3$ ein Feststoff ist, mußte dieser zuerst in

wasserfreiem Isopropanol gelöst werden. Als weitere Referenzprobe war ein $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - Niederschlag, ausgehend von TiCl_4 , nach der 'normalen' Methode gefällt worden. Dafür wurde TiCl_4 unter Rühren in vorgelegten 4n NH_3 p.a. getropft. Nach dem Altern über Nacht wurde der Niederschlag abgenutscht und chloridfrei gewaschen, bei 140 °C im Trockenschrank getrocknet und fein zerrieben.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Undotierte Substanzen

In Abbildung 5.1 sind die für die undotierten Niederschläge $\text{TiO}_2 \cdot x n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ und die für das Kopräzipitat gefundenen Phasenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich wurden die entsprechenden Ergebnisse für die aus den Metallsalz-Lösungen hergestellten Titan- und Aluminiumhydroxidniederschläge ebenfalls mit aufgenommen. Das Verhalten für den Aluminiumhydroxidniederschlag ist der Literatur entnommen. Der relative Anteil der einzelnen Phasen ist aus dieser Darstellung nicht ersichtlich.

$\text{TiO}_2 \cdot x n\text{H}_2\text{O}$

Der aus TiCl_4 gefällte Niederschlag zeigt bereits ab ca. 250 °C kristallinen Anatas. Ab ca. 650 - 700 °C erfolgt die Bildung von Rutil. In Abbildung 5.2 sind die Intensitäten des 101-Reflexes von Anatas und des 110-Reflexes von Rutil in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der sinnvolle Gang scheint in diesem Fall die Verwendung von absoluten Intensitäten zu rechtfertigen. Es ist zu erkennen, daß ein Großteil des kristallinen Anatas zwischen 250 und 350 °C entsteht. Ab ca. 400 °C ist nur noch eine geringe Erhöhung der Intensität festzustellen. Dies und die dann sehr schlanken Reflexe deuten auf eine vollständig zu Anatas kristallisierte Probe hin.

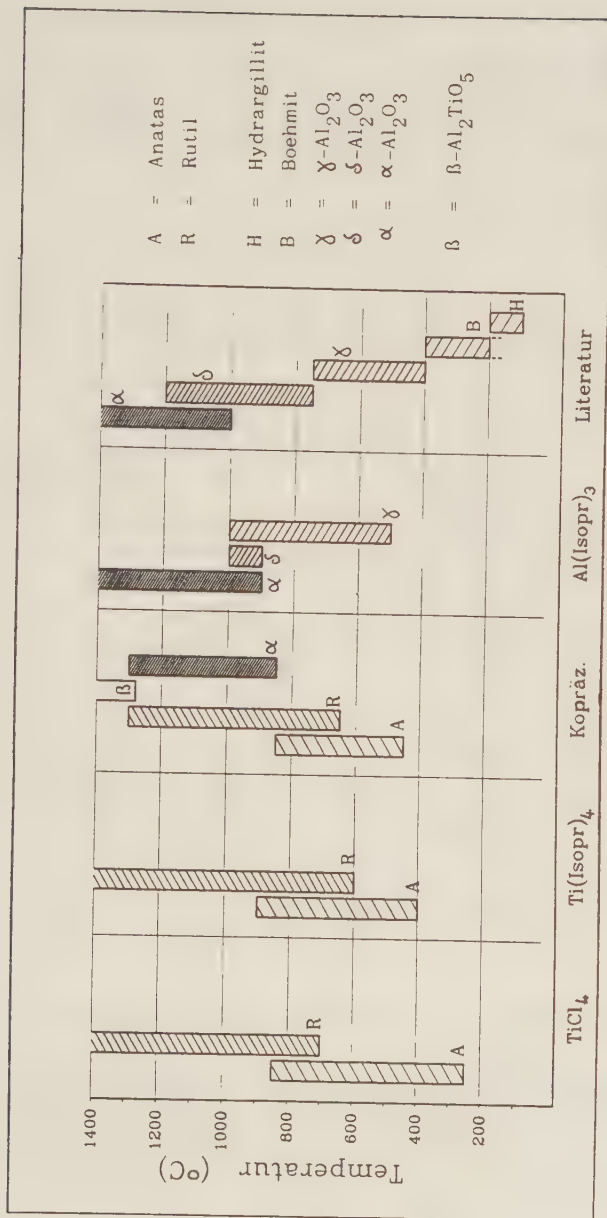


Abbildung 5.1: Die beim Erhitzen der verschiedenen Hydroxidniederschläge auftretenden Phasen

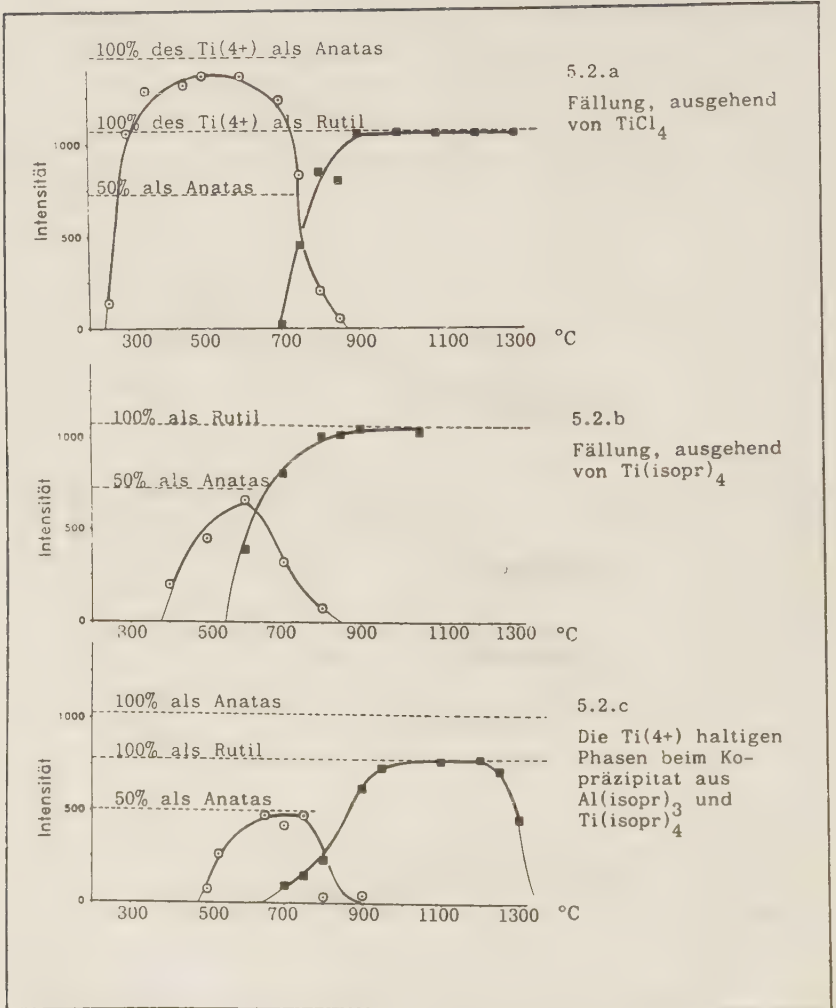


Abbildung 5.2: Auftragung der absoluten Intensitäten von Anatas und Rutil beim Erhitzen der Hydroxid-Niederschläge. Aufgetragen ist die Intensität des 101-Reflexes von Anatas und die des 110-Reflexes von Rutil.

Mit dem Entstehen von Rutil bei ca. 700 °C nimmt die Intensität des Anatas-Reflexes schnell ab. Rutil entsteht also durch Umwandlung aus Anatas. Dies entspricht dem in der Literatur dokumentierten Verhalten. Die letzten Reste Anatas sind bei Temperaturen knapp oberhalb 850 °C verschwunden.

Der aus Ti(isopr)_4 hergestellte Niederschlag ist dagegen bis ca. 350 °C röntgenamorph. Offensichtlich setzt hier die Keimbildung erst bei höherer Temperatur ein. Der maximale Anteil an Anatas wird erst bei ca. 600 °C erreicht und liegt bei nur etwa 50% des Anteils, der bei dem aus TiCl_4 hergestellten Niederschlag entsteht. Die Bildung von Rutil setzt bei dem aus Ti(isopr)_4 hergestellten Niederschlag bereits bei deutlich tieferer Temperatur ein. Wie aus Abbildung 5.2.b zu entnehmen ist, werden im Temperaturbereich von etwa 550 bis 600 °C die Reflexe sowohl des Anatas als auch des Rutils intensiver. Daraus kann aber nicht gefolgert werden, daß in diesem Temperaturbereich die Bildung des Rutils auch direkt aus dem amorphen Anteil unter Umgehung des Anatas gebildet werden könnte. Es könnte sein, daß trotzdem immer zunächst aus dem amorphen Anteil Anatas entsteht und in diesem Temperaturbereich die Bildungsgeschwindigkeit des Anatas vergleichbar mit der Umwandlungsgeschwindigkeit zu Rutil ist. Ab ca. 600 °C - hier liegen etwa 50% des vorhandenen Ti(4+) als Anatas und etwa 50% als Rutil vor - wächst die Intensität des Rutil-Reflexes auf Kosten der des Anatas-Reflexes, d.h. hier wird Rutil überwiegend oder ausschließlich durch Phasenumwandlung aus Anatas gebildet. Die Temperatur, bei der diese Umwandlung abgeschlossen ist, entspricht mit etwa 900 °C der Temperatur, welche auch bei dem aus TiCl_4 hergestellten Niederschlag dafür beobachtet wurde.

Das Kristallisationsverhalten des Kopräzipitates von $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit Al(OH)_3 ähnelt dem des aus reinem Ti(isopr)_4 hergestellten Produktes (Abbildung 5.2.c). Die Anatas-Bildung setzt hier aber erst bei noch höherer Temperatur (ca. 450 - 500 °C) ein, der nicht kristallisierte Anteil ist auch bei 600 °C noch wesentlich höher. Offensichtlich stabilisiert das vorhandene Al(3+) den amorphen

Anteil. Auch die Rutilbildung setzt erst bei höherer Temperatur ein. Bei 600 °C kann die Anwesenheit von Rutil sicher ausgeschlossen werden. Bei Temperaturen oberhalb 750 °C nimmt der Anteil des Anatas ab und der Rutilanteil steigt, zunächst langsam, oberhalb 800°C rascher, an. Die Rutilbildung ist knapp oberhalb 1000 °C beendet.

Aus den Absolutwerten der Intensitäten läßt sich folgern, daß das gesamte in der Probe enthaltene $Ti(4+)$ in Rutil übergeführt wurde, d.h. eine vollständige Entmischung eingetreten ist. Die niedrigeren Absolutintensitäten der Reflexe im Vergleich zu den Abbildungen 5.2.a und b hängen mit dem geringeren $Ti(4+)$ -Gehalt im Kopräzipitat zusammen.

Bei ca. 850 °C beginnt auch das Aluminiumoxid als Korund (α -Phase) zu kristallisieren (Abb. 5.1). Offensichtlich erfolgt im Temperaturbereich zwischen 700 und 800 °C zunächst eine langsame, zwischen 800 und 950 °C dann eine rasche Entmischung.

Damit stellt sich die Frage, ob angesichts dieser Entmischung die Verwendung der Kopräzipitate überhaupt Vorteile demgegenüber bringt, kristallines $\alpha-Al_2O_3$ und Rutil lediglich im richtigen Verhältnis zu mischen. Wie sich im Verlauf der Untersuchung herausstellte, tritt diese Entmischung beim raschen Aufheizen auf Temperaturen über 1300 °C aber kaum in Erscheinung. Unter diesen Bedingungen sollte die Bildung des Aluminiumtitanates im wesentlichen aus dem homogenen amorphen Niederschlag erfolgen.

$Al(OH)_3$

Eine analoge Betrachtung für den Aluminium-Anteil zeigt, daß dessen Verhalten im Kopräzipitat stärker beeinflusst wird. Ein Vergleich des aus $Al(isopr)_3$ hergestellten Hydroxides mit den idealisierten Literaturwerten ist problematisch, weil sich im Bereich niedriger Temperaturen Verunreinigungs- und Alterungsbedingungen

außerordentlich stark auswirken. Sinnvoll lassen sich daher nur Aluminiumoxid-Phasen vergleichen. Dementsprechend wird beim Vergleich die Bildung von Hydrargillit und Eiehmite übersprungen.

Wie aus der Abbildung 5.1 zu entnehmen ist, bildet sich bei dem aus Al(isopr)_3 hergestellten Niederschlag $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als erste kristalline Phase erst bei ca. 500 °C und ist bis zu sehr hohen Temperaturen von 1000 °C nachweisbar. Bei normaler Fällung entsteht $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bereits bei ca. 450 °C. Sein Stabilitätsbereich reicht hier nur bis 750 °C. Bei Temperaturen oberhalb 750 °C wandelt sich $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dann in $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ um, das bis etwa 1200 °C nachweisbar ist. Ausgehend vom Isopropylat zeigen sich zwischen 900 und 1000 °C Spuren an $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird im Niederschlag, ausgehend von Al(isopr)_3 gegenüber dem aus der normalen Fällung erhaltenen Niederschlag, etwas erleichtert. So bildet sich im ersten Fall $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bereits ab 900 °C, im zweiten Fall erst ab 1000 °C.

Im Kopräzipitat zeigt das Aluminium nochmals ein verändertes Verhalten (Abbildung 5.1). Die Anwesenheit von Ti(4+) führt dazu, daß die Bildung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ unterdrückt wird und sich $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als einzige Phase bereits ab ca. 850 °C nachweisen läßt. Dies könnte damit zusammenhängen, daß bei der Entmischung des Kopräzipitates während der Ausscheidung von Anatas und Rutil das Aluminiumoxid in extrem feinteiliger Form zurückbleibt und hier dann gleich in der α -Form kristallisiert. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Kristallisation von Zirkonoxid-Gelen gemacht. Auch hier kann bei hinreichend kleiner Kristallitgröße die kubische Hochtemperaturphase durch Glühen des Hydroxidniederschlages weit unterhalb ihres thermodynamischen Stabilitätsbereiches metastabil erhalten werden. Dieses Verhalten steht auch in Einklang mit der Ostwald'schen Stufenregel und wird durch unterschiedliche Energieinhalte von Oberfläche und Volumen bei den verschiedenen Phasen begründet. Beim Vorliegen einer geringen Kristallitgröße wird das Auftreten der Hochtemperaturphase, die eine geringere Oberflächenenergie aufweist, begünstigt (62).

β -Aluminiumtitanat

Im Kopräzipitat ist ab 1300 °C neben α -Al₂O₃ und Rutil noch β -Aluminiumtitanat nachweisbar. Ab ca. 1350 °C ist nur noch β -Aluminiumtitanat als einzige Phase vorhanden. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den aus der Literatur bekannten Daten für aus den kristallinen Oxiden hergestelltes β -Al₂TiO₅. Die untere Stabilitätsgrenze des β -Al₂TiO₅ wird durch die andersartige Herstellung des Ausgangsgemisches also nicht beeinflusst. Zudem muß hier berücksichtigt werden, daß durch den langsamen Aufheizvorgang der überwiegende Teil der Probe bereits als Rutil und Korund kristallin vorlag. Allerdings sollte aufgrund der homogenen Fällung eine wesentlich feinere Verteilung der beiden Oxide resultieren als bei der bloßen Vermischung der beiden kristallinen Oxide. Offensichtlich wirkt sich dies aber wegen der bei diesen hohen Temperaturen bereits erheblichen Oberflächen- und der einsetzenden Volumendiffusion kaum mehr aus.

5.2.2 Dotierung mit Cr(3+)-Ionen

In Abbildung 5.3 sind die gefundenen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur für alle untersuchten Dotierungsgrade an Cr³⁺ aufgetragen. Zum Vergleich sind noch die entsprechenden Ergebnisse für das undotierte Kopräzipitat aufgenommen.

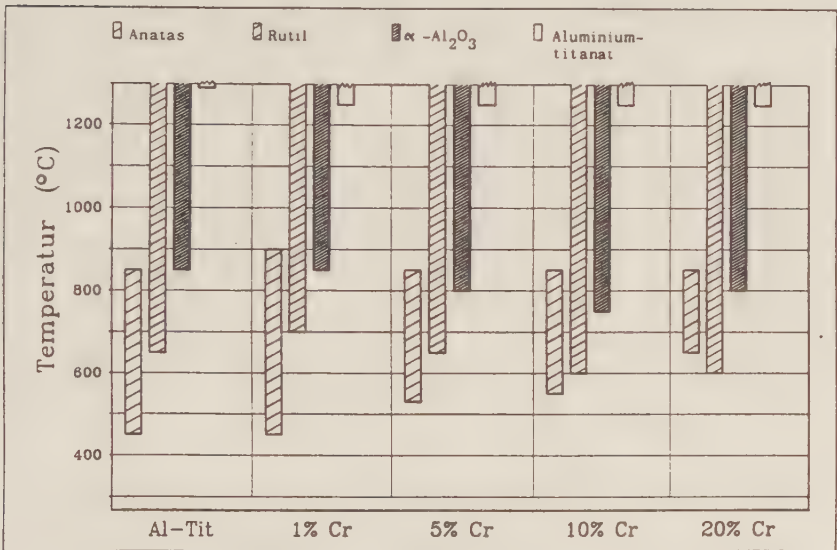


Abbildung 5.3: Das Auftreten der einzelnen Phasen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad und von der Temperatur für Chrom(3+) als Fremdion. Eine Aussage über die relativen Anteile der einzelnen Phasen in der Probe ist in dieser Auftragung nicht enthalten.

Durch die Dotierung mit Cr(3+) treten keine wesentlichen Unterschiede zu den Ergebnissen auf, die für das reine Kopräzipitat erhalten wurden. Mit steigender Temperatur tritt zuerst Anatas auf, der dann in Rutil übergeht. Eine Ausnahme hiervon macht die mit 20 Atom% Cr(3+) dotierte Probe, bei welcher Rutil bereits vor dem Anatas zu beobachten ist.

Im Temperaturbereich zwischen 850 und 1200 °C konnte nur Rutil und α -Al₂O₃ nachgewiesen werden. Die Kristallisationstemperatur des α -Al₂O₃ erniedrigte sich bis 10 Atom% mit steigendem Cr(3+)-Gehalt. Bei der Dotierung mit 20 Atom% stieg sie wieder an, lag aber immer noch niedriger als bei der Dotierung mit 1 Atom%. Während die Reflexlagen des Rutils mit den in der Literatur verzeichneten Werten gut übereinstimmten, waren die Reflexe des α -Al₂O₃ zu etwas größeren 2 θ -Werten hin verschoben. Diese Reflexverschiebung deutet darauf hin, daß das im Kopräzipitat vorhandene Cr(3+) im α -Al₂O₃-Gitter gelöst vorliegt. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden von den bei 1000 und bei 1050 °C geglühten Proben Guinier-Filmaufnahmen angefertigt. Aus den Reflexlagen wurden die genauen Gitterkonstanten für die mit Cr(3+) dotierten α -Al₂O₃ bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.1 den aus der Literatur entnommenen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung der aus dem Experiment aus Guinier-Filmaufnahmen bestimmten Gitterkonstanten und den für die entsprechenden Dotierungsgrade aus der Literatur (40) entnommenen Werten für (Al,Cr)₂O₃. Die Gitterkonstanten sind in 'pm' angegeben.

		Dotierungsgrad in Atom%			
		1	5	10	20
Literatur:	a	475,9	477,0	478,4	480,5
	c	1300,0	1303,0	1305,3	1310,8
beob(1000°C):	a	476,0	477,3	478,4	481,3
	c	1304,6	1308,0	1310,8	1328,7
beob(1050°C):	a	474,4	477,2	481,2	479,9
	c	1300,0	1300,0	1309,0	1314,0

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß das gesamte im Kopräzipitat vorhandene Cr(3+) im α -Al₂O₃-Gitter eingebaut ist. Diese Ergebnisse stehen auch im Einklang mit der Farbe der Proben:

Die mit Cr(3+)-Ionen substituierten amorphen Ausgangssubstanzen sind grün gefärbt. Die Farbtintensität nimmt mit steigendem Gehalt an Cr(3+) zu. Eine detailliertere Beschreibung dieser Produkte ist im Anhang zu finden.

Im Temperaturbereich von 350 bis 800 °C ist für alle Dotierungsgrade eine geringe Farbvertiefung bei zunehmender Temperatur zu beobachten. Dies könnte mit Kornwachstum erklärt werden. Nach der Temperaturerhöhung von 800 auf 850 °C ist bei allen Dotierungsgraden ein Farbumschlag nach braunrot festzustellen. Die Intensität verläuft wiederum parallel mit dem Dotierungsgrad. Mit weiter steigenden Temperaturen nimmt die Intensität erneut zu. Ab 1250 °C wird eine über ca. 50° verlaufende erneute Farbänderung zurück nach Grün beobachtet.

Aus der Auftragung der Reflexintensitäten (Reflexflächen) in Abbildung 5.4 kann man entnehmen, daß die erste Farbänderung von Grün- zu Braunabstufungen mit dem Auftreten kleiner Mengen an (dotiertem) α -Al₂O₃ zusammenfällt. Der zwar bereits grünstichige aber eindeutig noch rotbraune Farbton der 10 und 20 Atom% Cr(3+) enthaltenden Proben ist ungewöhnlich. In der Literatur wird berichtet, daß bei mehr als 8 Atom% Cr(3+) wieder eine Grünfärbung der Proben zu beobachten sei. Das hier auftretende Verhalten könnte mit der Anwesenheit der Ti(4+)-Ionen im Zusammenhang stehen.

Der bei 1250 bis 1300 °C zu beobachtende erneute Farbumschlag ist mit dem Auftreten von mit Cr(3+) dotiertem β -Aluminiumtitanat zu korrelieren. Durch die Dotierung mit Cr(3+) wird die Bildung des β -Aluminiumtitanates im Vergleich zur nicht dotierten Verbindung zu etwas tieferen Temperaturen hin verschoben. Ab ca. 1300 °C ist das dotierte β -Aluminiumtitanat die alleinige stabile Phase.

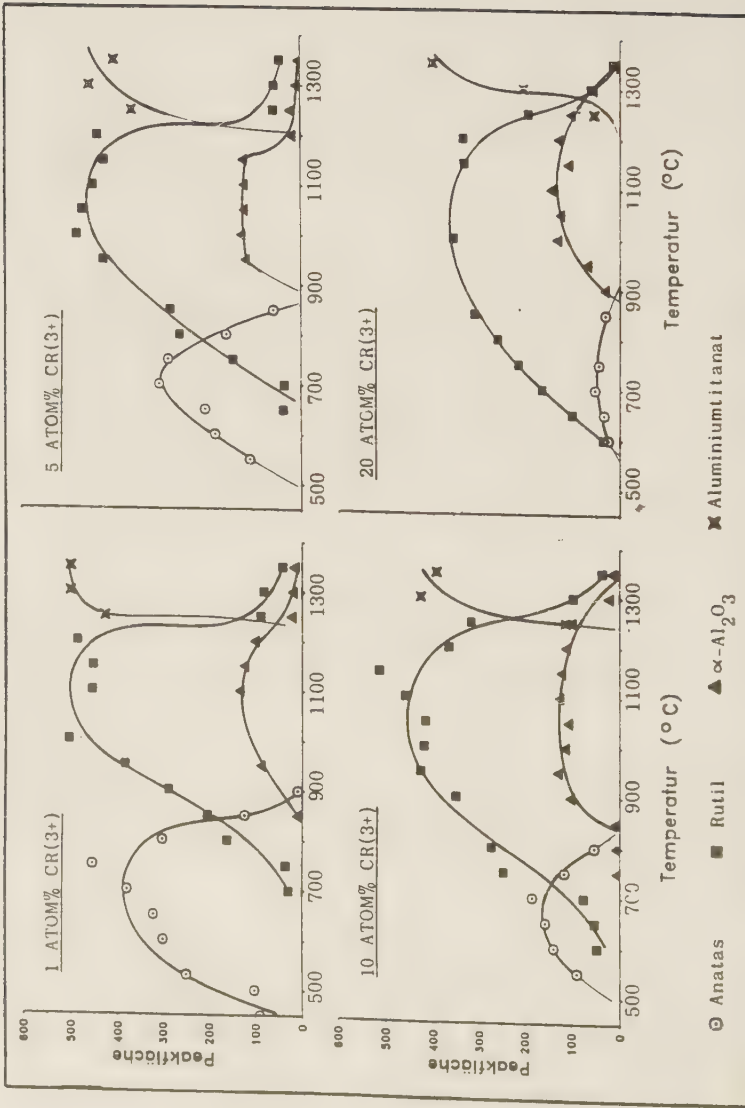


Abbildung 5.4: Auftragung der Peakflächen für die einzelnen auftretenden Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur für die mit Cr(3+) dotierten Proben. Aufgetragen wurden die aus den Diffraktogrammen direkt ermittelten Flächen der betrachteten Reflexe der einzelnen Phasen: Anatas(101), Rutil(110), α - Al_2O_3 (012), Aluminatitanat(110).

Mit steigendem Gehalt an $\text{Cr}(3+)$ wird der Existenzbereich des Anatas immer weiter eingeengt, so daß bei 20 Atom% $\text{Cr}(3+)$ dieser nur noch zwischen 650 und 850 °C nachgewiesen werden kann (Abbildung 5.3). Aus den in Abbildung 5.4 dargestellten Reflexintensitäten kann außerdem noch festgestellt werden, daß parallel zur Einengung des Stabilitätsbereiches auch noch eine deutliche Verminderung des maximalen Anteils an Anatas am Gesamtgemisch einhergeht. Steigender Gehalt an $\text{Cr}(3+)$ wirkt also hindernd auf die Kristallisation des Anatas. Speziell bei 20 Atom% $\text{Cr}(3+)$ erscheint die Bildung des Rutil direkt aus dem amorphen Zustand zu erfolgen. Die Bildungstemperatur von Rutil wird durch sehr kleine Dotierungsgrade (1 Atom%) zunächst um etwa 50° erhöht. Mit steigender Dotierung wird sie dann gegenüber dem undotierten Kopräzipitat um ca. 50° abgesenkt.

Für die untere Existenzgrenze des $\beta\text{-(Al,Cr)}_2\text{TiO}_5$ ist in Abbildung 5.4 die scharfe 'Kante' zu erkennen.

5.2.3 Dotierung mit $\text{Fe}(3+)$ -Ionen

Die mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Proben zeigen Braunfärbung, je nach Dotierungsgrad zwischen hellem Ocker und sattem Mittelbraun. Eine detailliertere Beschreibung ist im Anhang zu finden.

Bei der 1 Atom% $\text{Fe}(3+)$ enthaltenden Probe blieb der anfängliche Farbton bis ca. 1130 °C unverändert. Ab 1240°C zeigte sie eine reine hellgraue Färbung. Dazwischen war eine Mischfärbung zu beobachten. Ein analoges Verhalten konnte auch für die höheren Dotierungsgrade festgestellt werden. Sowohl der Beginn der Mischfärbung als auch das Auftreten der, entsprechend dem Dotierungsgrad abgestuften, reinen Graufärbung wurde mit steigendem Gehalt an $\text{Fe}(3+)$ hin zu tieferen Temperaturen verschoben:

Dotierungsgrad (Atom%)	Farbumschlag braun - grau	
	Beginn (°C)	Ende (°C)
1	1130	1240
5	1050	1190
10	1000	1160
20	750	1160

In Abbildung 5.5 sind die auftretenden Phasen in Abhängigkeit von Dotierungsgrad und Temperatur aufgetragen. Zur Vervollständigung wurden noch die entsprechenden Ergebnisse für das undotierte Kopräzipitat mit aufgenommen. Abbildung 5.6 zeigt die einzelnen Reflexflächen in Abhängigkeit von der Temperatur. Der sinnvolle Gang scheint auch hier die Verwendung von absoluten Intensitäten zu rechtfertigen.

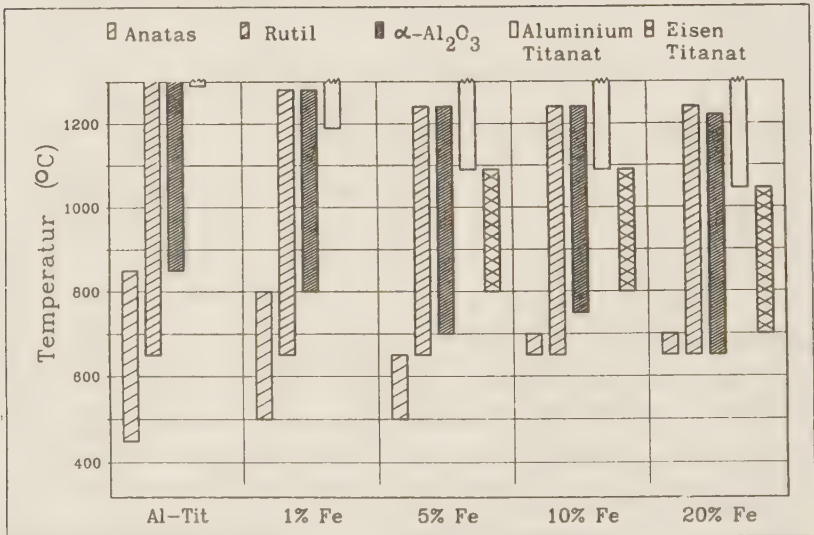


Abbildung 5.5: Das Auftreten der einzelnen Phasen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad und von der Temperatur für Eisen(3+) als Fremdion. Eine Aussage über die relativen Anteile der einzelnen Phasen in der Probe ist in dieser Auftragung nicht enthalten.

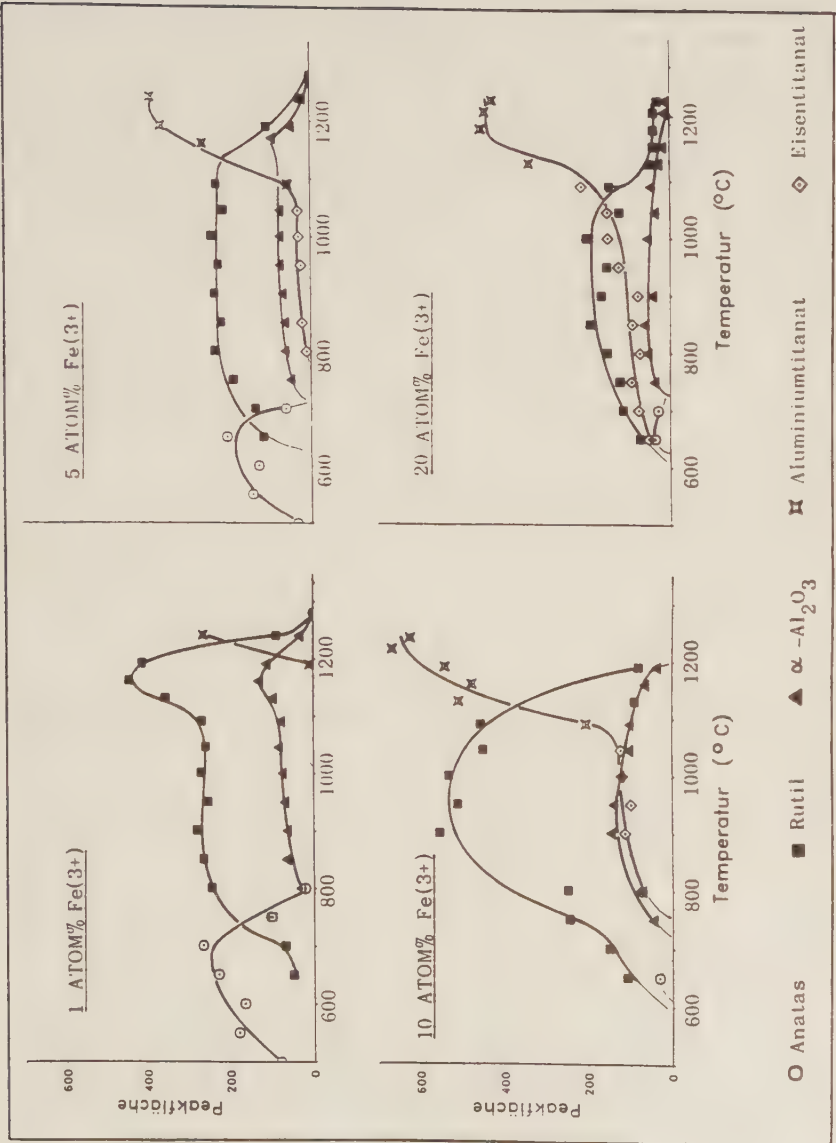


Abbildung 5.6: Auftragung der Peakflächen für die einzelnen auftretenden Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur für die mit Fe(3+) dotierten Proben. Aufgetragen wurden die aus den Diffraktogrammen direkt ermittelten Flächen der betrachteten Reflexe: Anatas(101), α-Al₂O₃(012), Aluminiumtitanat (110), Eisen-titanat(110).

Bei einem Vergleich der jeweils vorliegenden Phasen mit den beobachteten Farbänderungen läßt sich der Beginn der Mischfärbung ungefähr mit dem erstmaligen Auftreten an mit $\text{Fe}(3+)$ -dotiertem Aluminiumtitanat korrelieren. Die Temperatur, bei der eine 'saubere' Grautönung festgestellt wurde, fällt ungefähr mit der Temperaturstufe zusammen, bei der erstmals nur noch Spuren an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Rutil neben mit $\text{Fe}(3+)$ dotiertem Aluminiumtitanat nachzuweisen waren (Abbildung 5.6). Die graue Farbe ist demzufolge also den $\text{Fe}(3+)$ -haltigen Aluminiumtitanaten zuzuschreiben. Der braune Farbton könnte sowohl durch amorphes Eisen(III)oxid als auch durch Eisentitanat (Fe_2TiO_5) verursacht werden.

Wie auch schon bei der Substitution mit $\text{Cr}(3+)$ -Ionen zu beobachten war, engt auch die Anwesenheit von $\text{Fe}(3+)$ im Kopräzipitat den Existenzbereich des Anatas ein. Wie in Abbildung 5.6 zu sehen, vermindert steigender Gehalt an $\text{Fe}(3+)$ auch den mengenmäßigen Anteil des Anatas erheblich. $\text{Fe}(3+)$ zeigt dabei eine noch drastischere Wirkung als $\text{Cr}(3+)$. So sind für 10 und 20 Atom% $\text{Fe}(3+)$ nur noch zwischen 650 und 700 °C Spuren an Anatas nachzuweisen.

Dagegen wird die Bildungstemperatur des Rutil im Vergleich zum undotierten Kopräzipitat durch die Anwesenheit von $\text{Fe}(3+)$ nicht wesentlich beeinflusst. Dies führt dazu, daß bei 10 Atom% $\text{Fe}(3+)$ und mehr die Bildung von Rutil bei der gleichen Temperatur einsetzt wie die Bildung von Anatas. Das läßt auch hier vermuten, daß Rutil unter weitgehender Umgehung von Anatas direkt aus dem amorphen TiO_2 gebildet wird.

Ab dem Dotierungsgrad 5 Atom% $\text{Fe}(3+)$ tritt als weitere $\text{Ti}(4+)$ -haltige Phase neben Rutil und Anatas noch Fe_2TiO_5 auf. Desse-
sen Anteil wächst mit steigendem Gehalt an $\text{Fe}(3+)$.

Freies $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ konnte in keiner Probe festgestellt werden. Die Bildung von Fe_2TiO_5 bei den höher dotierten Proben wird dadurch bedingt, daß $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ maximal 5 mol% Fe_2O_3 lösen kann. Die Reflexlagen der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phasen deuten auch in diesem Sinne auf

durch den Einbau von $\text{Fe}(3+)$ -Ionen leicht vergrößerte Gitterkonstanten hin. Die Reflexlagen verschieben sich mit steigendem Gesamtgehalt an $\text{Fe}(3+)$ bis zum Dotierungsgrad mit 5 Atom% $\text{Fe}(3+)$ und bleiben dann auch bei höheren Dotierungsgraden konstant. Die Bildungstemperatur der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase sinkt von 850 °C im undotierten Kopräzipitat bei allen mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Ansätzen (Abbildung 5.5) d.h., schon geringe Mengen an $\text{Fe}(3+)$ erleichtern die Bildung des dann dotierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Bei höheren Dotierungsgraden bildet sich bereits bei relativ niedriger Temperatur, wie schon weiter oben angesprochen, als weitere Phase Fe_2TiO_5 . Dessen Reflexlagen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der d-Werte für reines Fe_2TiO_5 und der d-Werte der Fe_2TiO_5 -Phase aus der Versuchsreihe mit 20 Atom% Fe^{3+} (bei 850°C).

hkl	ASTM 9-182		20% Fe^{3+} --- Probe bei 850 °C.	
	d(pm)	I/I _{max}	d(pm)	I/I _{max}
200	490,2	45	490,1	52
220	348,3	100	348,0	100
101				
230	274,8	80	275,5	92
301	245,4	20	245,5	32
131	240,2	25	-	-
240	222,1	11	222,7	9
321	219,8	15	-	-
331	197,1	33	196,9	43
002	186,2	30	185,2	31
022	174,4	15	175,2	43

Bei 5, 10 und 20 Atom% Fe(3+) ist für die Reflexlagen des Eisentitanates zwischen 800 und 1090 °C zuerst eine geringfügige, dann ausgeprägtere Verschiebung auf die Lagen der entsprechenden Aluminiumtitanat-Reflexe hin zu beobachten. Das angesprochene Verhalten ist am Beispiel der Wanderung des (110 + 022)-Reflexes des Eisentitanates in Abbildung 5.7 dargestellt. Bei 1090 °C tritt - weitgehend unabhängig vom Dotierungsgrad - zum erstenmal das für Aluminiumtitanat typische Reflexmuster auf. Durch die zunehmende Verdünnung bildet sich also schließlich mit Fe(3+) dotiertes Aluminiumtitanat.

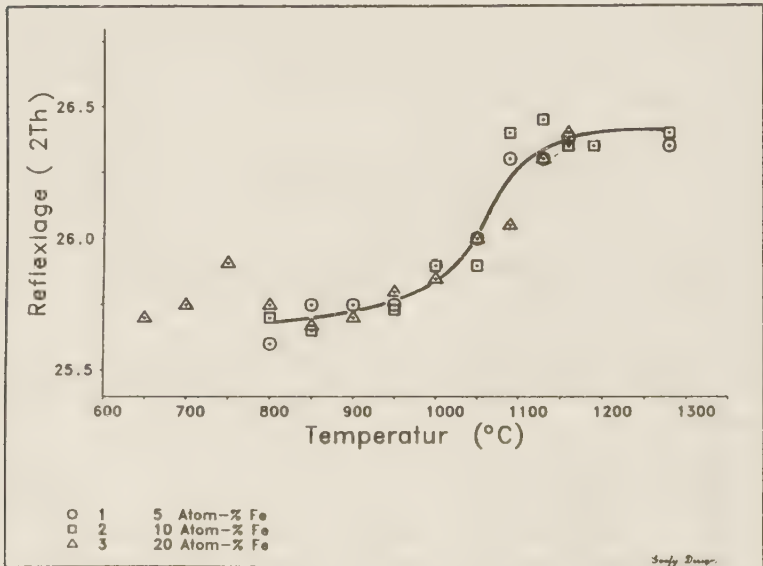


Abbildung 5.7: Wanderung des (110 + 022) Reflexes des mit Al(3+) dotierten Eisentitanates zur entsprechenden Reflexlage des mit Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanates für die Dotierungen mit 5, 10 und 20 Atom% Fe(3+).

Den Abbildungen 5.5 und 5.6 läßt sich zusätzlich entnehmen, daß die Bildungstemperatur der Aluminiumtitanatphase bereits durch einen geringen Gehalt an Fe(3+) von ca. 1290 auf ca. 1190 °C abgesenkt wird. Bei einem Gehalt von 5 Atom% Fe(3+) und höher entsteht Aluminiumtitanat bereits bei ca. 1090 °C. Bei diesen Temperaturen zeigt die steile Abnahme der Rutil- und α -Al₂O₃-Reflexintensitäten nun auch die Reaktion dieser beiden kristallinen Komponenten zu mit Fe(3+) dotiertem Aluminiumtitanat an.

5.2.4 Dotierung mit Cobalt-Ionen

Die Ausgangssubstanzen waren wegen des zur Fällung verwendeten Co^{II}Cl₂ x 6H₂O blau gefärbt. Die Farbintensität nahm mit steigendem Dotierungsgrad zu. Die nähere Beschreibung der Substanzen ist wiederum im Anhang nachzulesen.

Beim stufenweisen Erhitzen nahmen die Farbintensitäten bis zur Temperatur von 1200 °C nur geringfügig zu. Bei 1250 °C wandelte sich der blaue Farbton in kürzester Zeit in braun um. Je nach Dotierungsgrad entstanden sandfarbene bis rehbraune Produkte.

In Abbildung 5.8 sind die gefundenen Phasenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Farbwechsel bei 1250 °C ist dem erstmaligen Auftreten von mit Cobalt(3+) dotiertem β -Aluminiumtitanat zuzuschreiben, bzw. der bei dieser Temperaturstufe auftretenden Oxidation der Co(2+)-Ionen zu Co(3+)-Ionen.

Daß eine Oxidation von Co(2+) nach Co(3+) stattgefunden haben muß, läßt sich neben dem Farbwechsel und den auftretenden Gitterkonstanten der gebildeten Aluminiumtitanate auch noch aus den Festkörper-UV Aufnahmen der Proben erkennen (s.a. Kapitel 7.3).

Für die weitere Diskussion wird angenommen, daß die blau gefärbten Proben Co(2+), die braun gefärbten Co(3+) enthalten.

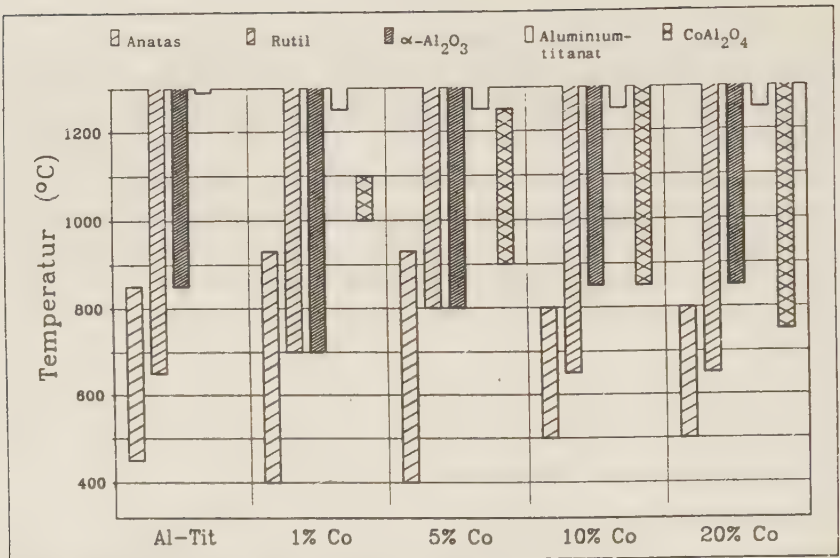


Abbildung 5.8: Das Auftreten der einzelnen Phasen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad und von der Temperatur für Cobalt(2+/3+) als Fremdion. Eine Aussage über die relativen Anteile der einzelnen Phasen in der Probe ist in dieser Auftragung nicht enthalten.

Wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, erweitert ein geringer Anteil an Co(2+)-Ionen (hier ≤ 5 Atom%) den Existenzbereich des Anatas im Vergleich zum nicht dotierten Kopräzipitat erheblich. Einerseits wird die Bildungstemperatur des Anatas um ca. 50 grd auf ca. 400 °C abgesenkt und andererseits wird die Umwandlung zu Rutil erschwert. Dies äußert sich neben der Tatsache, daß Anatas bis ca. 930 °C im Reaktionsgemisch nachzuweisen ist, auch darin, daß die Bildungstemperatur von Rutil mit 700 bis 800 °C sehr hoch liegt und daß der Gehalt an Rutil bei weiter ansteigender Temperatur nur sehr zögernd zunimmt (Abbildung 5.9). Ein hoher Gehalt (hier > 10 Atom%) an Co(2+)-Ionen im Gemisch verringert den Existenzbereich des Anatas wieder merklich. Die Bildungstemperatur des Anatas steigt mit zunehmendem Gehalt an Cobalt wieder an. Die Verkleinerung des Existenzbereiches geht mit einer merklichen Abnahme des maximalen

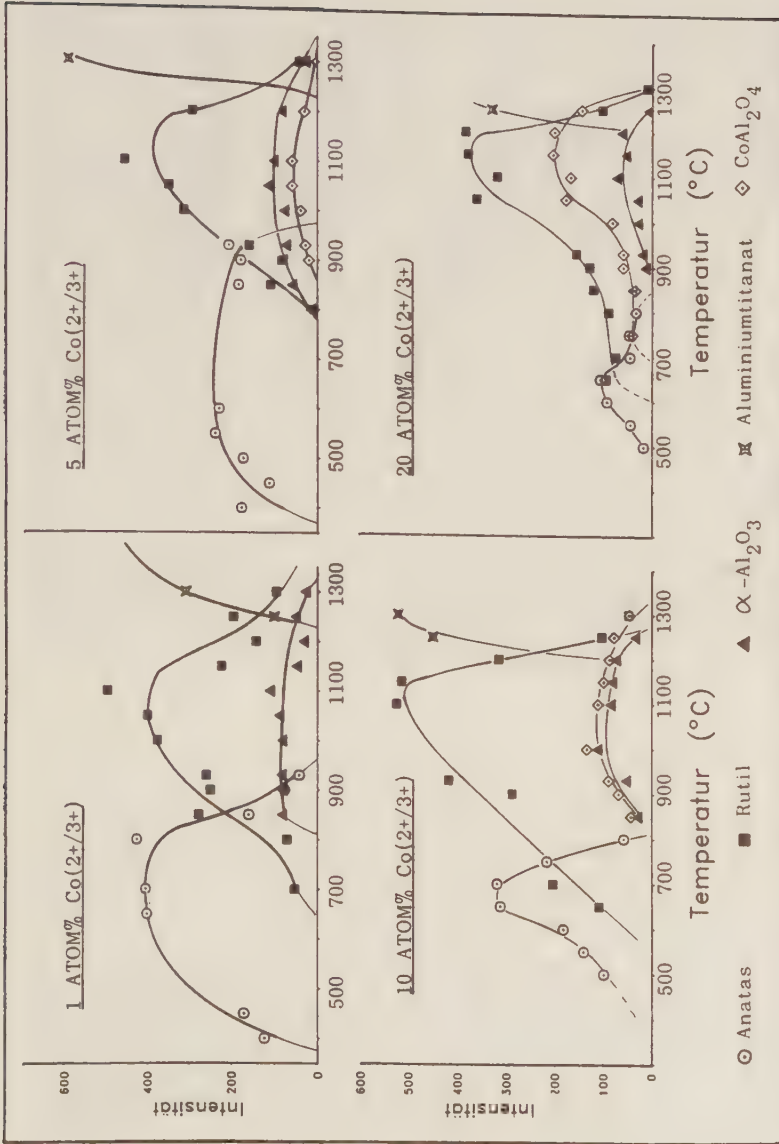


Abbildung 5.2: Auftragung der Peakflächen für die einzelnen auftretenden Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur für die mit $\text{Co}(2+)/(3+)$ dotierten Proben. Aufgetragen wurden die aus den Diffraktogrammen direkt ermittelten Flächen der betrachteten Reflexe: Anatas(101), Rutil(110), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (012), Aluminiumtitanat (110), Cobaltspinell(220).

Anteils des Anatas am Gesamtgemisch einher. Allerdings ist hierin die Wirkung der $\text{Co}(2+)$ -Ionen bei weitem nicht so ausgeprägt wie der Einfluß der $\text{Cr}(3+)$ - bzw. der $\text{Fe}(3+)$ -Ionen.

Die Bildungstemperatur des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ senkt sich mit steigendem Gehalt an $\text{Co}(2+)$ gegenüber dem undotierten Kopräzipitat etwas ab. Die Reflexlagen deuten darauf hin, daß allerdings nur geringe Mengen an $\text{Co}(2+)$ im $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gelöst vorliegen können. Vielmehr scheint es, daß der größte Teil des zugesetzten $\text{Co}(2+)$ in Form von CoAl_2O_4 vorliegt. Die Bildungstemperatur für CoAl_2O_4 sinkt mit steigendem Gehalt an $\text{Co}(2+)$ erheblich. Während bei 1 Atom% $\text{Co}(2+)$ CoAl_2O_4 nur in Spuren und erst ab ca. 1000 °C nachzuweisen ist, können seine Reflexe bei 20 Atom% $\text{Co}(2+)$ bereits bei 750 °C beobachtet werden. Erwartungsgemäß nimmt der Gehalt an CoAl_2O_4 mit steigendem Dotierungsgrad zu. Nach der Bildung des mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanates ist für den Ansatz mit 1 und mit 5 Atom% Cobalt kein Spinell mehr nachzuweisen. Bei den Ansätzen mit 10 und 20 Atom% Cobalt sinkt der Gehalt an CoAl_2O_4 mit der Bildung des Aluminiumtitanates zwar ab, verschwindet aber nicht vollständig. Dies deutet auf eine nur beschränkte Löslichkeit für $\text{Co}(3+)$ im β -Aluminiumtitanatgitter hin.

5.2.5 Dotierung mit $\text{Y}(3+)$

Die zu Versuchsbeginn weißen Proben zeigten während des Aufheizvorganges keine Farbveränderungen.

Die Auftragung der Phasenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 5.10) zeigt, wie wirksam bereits kleine Mengen an $\text{Y}(3+)$ die Bildung von Anatas behindern. Dies drückt sich sowohl in einer Einschränkung seines Existenzbereiches als auch in einem stark verminderten Anteil an Anatas im Reaktionsgemisch aus (Abbildung 5.11). Diese beiden Effekte und eine offensichtlich kaum behinderte Bildung von Rutil führen dazu,

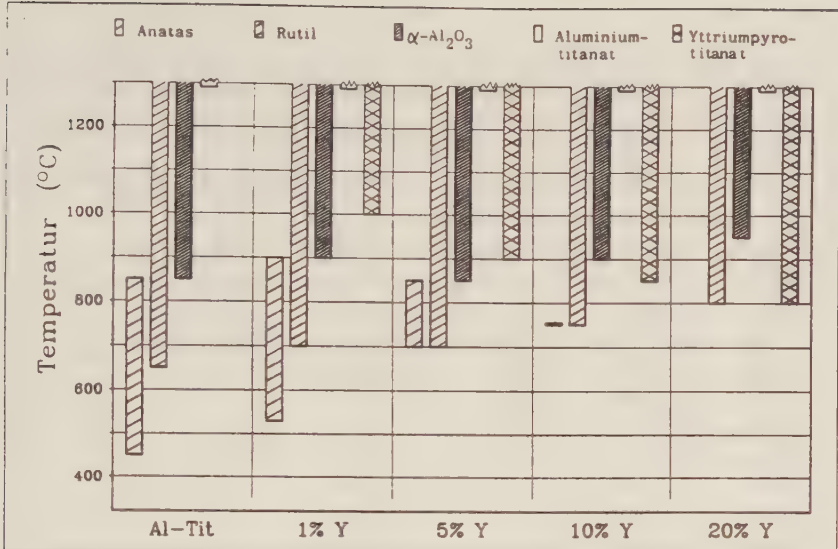


Abbildung 5.10: Das Auftreten der einzelnen Phasen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad und von der Temperatur für Yttrium(3+) als Fremdion. Eine Aussage über die relativen Anteile der einzelnen Phasen in der Probe ist in dieser Auftragung nicht enthalten.

daß bei 10 Atom% Y(3+) nur noch Spuren an Anatas zu sehen sind und bei 20 Atom% Y(3+) überhaupt kein Anatas mehr nachzuweisen ist.

Bei allen Dotierungsgraden ist neben Anatas und Rutil als weitere Ti(4+)-haltige Phase noch Y₂Ti₂O₇ nachzuweisen. In der nachfolgenden Tabelle 5.3 sind die aus der Literatur entnommenen Gitterebenenabstände den gefundenen gegenübergestellt. Die aus den Diffraktogrammen berechneten d-Werte und die relativen Reflexintensitäten stimmen gut mit den Literaturwerten überein.

Tabelle 5.3: Gegenüberstellung der aus der Literatur entnommenen d-Werte mit den aus eigenen Messungen erhaltenen.

hkl	ASTM 18-1475		Experiment (aus der Dotierung mit 20 Atom% Y(3+))	
	d(pm)	I/I _{max}	d(pm)	I/I _{max}
111	581	6	582,9	3
311	304,3	2	-	-
222	291,4	100	291,7	100
400	252,3	20	252,9	18
331	231,8	14	231,9	*
422	206	2	-	-
511	194,2	6	194,3	6
333				
440	178,4	45	178,6	*
531	170,6	2	-	-
622	152,1	35	152,4	25
444	145,7	8	145,9	5

*: Der Reflex ist teilweise mit einem Reflex einer anderen Phase überlagert. Eine Intensitätsbestimmung ist hier nicht durchgeführt worden.

Die konstanten Reflexlagen der beteiligten Phasen und der mit steigendem Dotierungsgrad der Probe wachsende Gehalt an $Y_2Ti_2O_7$ deuten darauf hin, daß kein Y(3+) in $\alpha-Al_2O_3$ oder TiO_2 gelöst vorliegt und andererseits $Y_2Ti_2O_7$ auch nicht mit Al(3+) 'verunreinigt' ist.

Die Bildungstemperatur des $\alpha-Al_2O_3$ wird von der Anwesenheit der Y(3+)-Ionen nur unwesentlich beeinflusst.

β -Aluminiumtitanat tritt ab ca. 1300 °C auf. Gleichzeitig nimmt der Gehalt an $\alpha-Al_2O_3$ und Rutil stark ab. Der Gehalt an $Y_2Ti_2O_7$ bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit unbeeinflusst, wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist. Bei allen Dotierungsgraden stimmen die Reflexlagen des gebildeten Aluminiumtitanates mit denen für das undotierte $\beta-Al_2TiO_5$ überein. Offensichtlich ist also kein Y(3+)

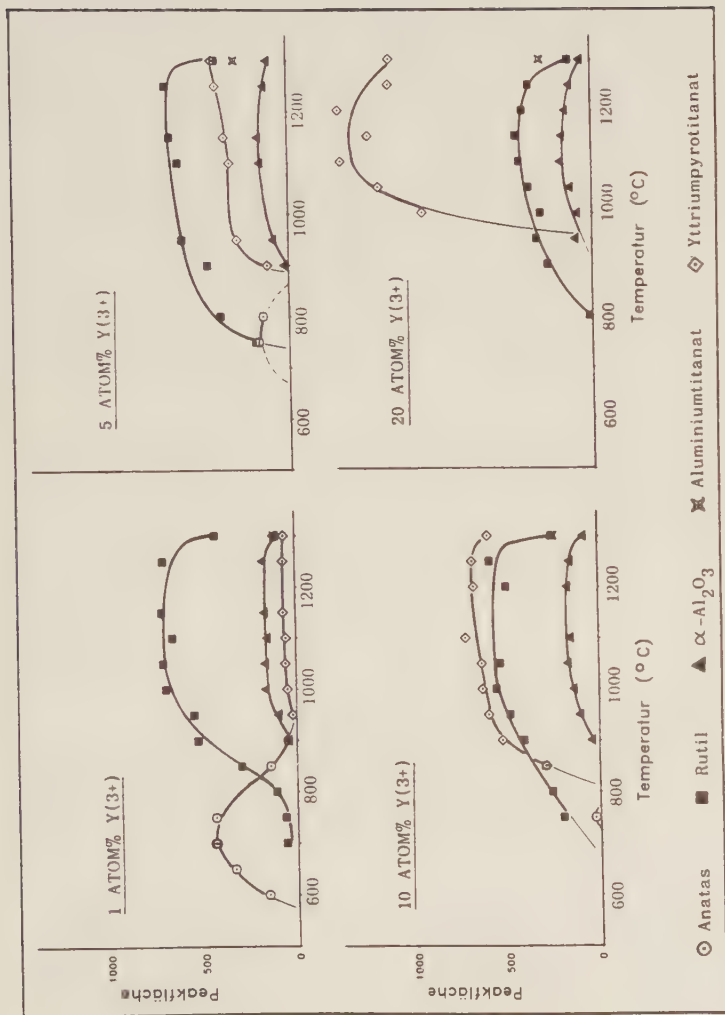


Abbildung 5.11: Auftragung der Peakflächen für die einzelnen auftretenden Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur für die mit Y(3+) dotierten Proben. Aufgetragen wurden die aus den Diffraktogrammen direkt ermittelten Flächen der betrachteten Reflexe: Anatase(101), Rutile(110), α -Al₂O₃(012), Aluminiumtitanat(110), Yttriumpyrotitanat(222).

im Aluminiumtitanatgitter eingebaut. Selbst bei längerem Glühen oberhalb 1400 °C kann keine Reflexverschiebung beobachtet werden. Die Bildungstemperatur des β -Aluminiumtitanates wird also durch die Anwesenheit des Y(3+) nicht beeinflusst.

5.3 Diskussion

Betrachtet man die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte, so ist folgendes festzustellen. Die Bildung der TiO_2 -Phasen aus dem reinen $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Niederschlag einerseits und aus dem undotierten Kopräzipitat mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ andererseits unterscheiden sich nur wenig. Erst mit der Einführung der Übergangsmetallionen ($\text{Cr}(3+)$, $\text{Fe}(3+)$, $\text{Co}(2+)$, $\text{Y}(3+)$) treten deutliche Unterschiede auf. Im Gegensatz dazu treten die wesentlichen Unterschiede im Kristallisationsverhalten der Al_2O_3 -Phasen bereits beim Übergang vom reinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ Niederschlag zum undotierten Kopräzipitat mit ' $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ' auf. Die zusätzliche Anwesenheit der Übergangsmetallionen in den dotierten Kopräzipitaten führt hingegen zu keinen weiteren Veränderungen.

Das Kristallisationsverhalten der verschiedenen Phasen hängt - insbesondere in diesem Temperaturbereich - ursächlich von der Verteilung der unterschiedlichen Hydroxide im Kopräzipitat ab. In diesem Zusammenhang sollen der Diskussion zuerst einige grundsätzliche Überlegungen vorangestellt werden.

5.3.1 Allgemeines

Im Bezug auf die Kristallisation eines amorphen Niederschlages, der sich aus mehreren Komponenten zusammensetzt, lassen sich im Hinblick auf die Verteilung sowie die Löslichkeit der Komponenten prinzipiell vier Grenzfälle unterscheiden.

1) Inhomogene Verteilung der Komponenten im Ausgangs-Präzipitat

- a) Die Komponenten werden bei hinreichend hoher Temperatur ineinander löslich.

In einem inhomogenen Niederschlag können relativ große Konglomerate der einzelnen Komponenten nebeneinander vorliegen. Setzt die Kristallisation bereits bei Temperaturen ein, die noch keine ausreichende Volumendiffusion erlauben, so sollten sich die einzelnen Komponenten gegenseitig nicht beeinflussen.

Erst bei genügend hohen Temperaturen können sich die Komponenten gegenseitig durchdringen und eine neue Mischphase bilden.

- b) Die Komponenten sind unter den Reaktionsbedingungen ineinander unlöslich.

Die hinreichend großen Konglomerate der verschiedenen Komponenten reagieren bei allen Temperaturen unabhängig voneinander. Unterschiede zu den reinen Niederschlägen können höchstens aufgrund von Teilchengrößenphänomenen oder Phasengrenzreaktionen an Kontaktflächen auftreten.

2) Homogene Verteilung der Komponenten im Ausgangs-Präzipitat

- a) Die Komponenten sind unter den Reaktionsbedingungen ineinander löslich

Liegt eine bis in die atomaren Dimensionen reichende gleichmäßige Verteilung der Komponenten ineinander vor, so könnte die Kristallisation des amorphen Niederschlages in einem relativ engen Temperaturintervall erfolgen und sich nahezu ausschließlich die Mischphase bilden.

- b) Die Komponenten sind unter den Reaktionsbedingungen ineinander unlöslich.

Ist die Größe der Konglomerate geringer als die kritische Keimgröße, so wird die Kristallisation der einzelnen Komponenten zunächst verhindert. Erst wenn infolge von Konzentrationsfluktuationen hinreichend große lokale Entmischungen erfolgen können, setzt eine nennenswerte Kristallisation ein. Da hier also sowohl zur Keimbildung als auch bei dem anschließenden Kristallwachstum Diffusionsvorgänge im Niederschlag eine entscheidende Rolle spielen, setzt die Kristallisation der einzelnen Komponenten erst bei höheren Temperaturen ein als bei der Kristallisation aus den reinen Niederschlägen.

Im Experiment treten allerdings im allgemeinen fließende Übergänge

zwischen diesen Grenzfällen auf. Dies ist insbesondere daraus zu sehen, daß in der Praxis die Darstellung eines ideal homogenen Niederschlages auch bei hohem experimentellen Aufwand nur bedingt möglich ist.

Insbesondere bei nicht ineinander löslichen Komponenten wird die Kristallitgrößenverteilung der Endprodukte maßgeblich vom Homogenitätsgrad des Niederschlages vorherbestimmt. Die Kristallitgröße bleibt um so kleiner, je feinteiliger die Konglomerate vorliegen und je vollständiger die Konglomerate einer Komponente durch die anderen Komponenten voneinander isoliert werden. Der Zusammenschluß zu größeren Kristalliten erfolgt erst bei höheren Temperaturen, wenn aufgrund vermehrter Platzwechselfvorgänge diese Grenzschichten abgebaut werden können. Dies führt makroskopisch zu einer Entmischung. Liegt eine Komponente nur zu einem geringen Anteil vor, so kristallisiert diese Komponente häufig nicht aus. Sie kann aber trotzdem das Kornwachstum der anderen Komponenten behindern, indem sie deren Kristallite mit einer amorphen Schicht umgibt, die selbst röntgenographisch nicht in Erscheinung tritt. Hinweise auf die Existenz solcher amorphen Phasen, sowie die Bestimmung ihrer Zusammensetzung können häufig mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und über eine 'energiedispersive Analyse' der darin enthaltenen Elemente (EDAX) erreicht werden.

5.3.2 Aluminiumoxid-Phasen

In Anwesenheit von $Ti(4+)$ wird die im reinen Niederschlag aus $Al(OH)_3$ beobachtete Sequenz der einzelnen Phasen (s.a. Abbildung 5.1) vollständig unterdrückt. Die Aluminiumoxidphase ist bis zu hohen Temperaturen amorph. Bei der Kristallisation bildet sich dann sofort die Hochtemperaturphase $\alpha-Al_2O_3$.

Dies könnte damit gedeutet werden, daß bei der Kopräzipitation ein geringer Anteil des $\text{Ti}(4+)$ in das $\text{Al}(\text{OH})_3$ fein verteilt mit aufgenommen wird. Durch diese Verunreinigung wird die Kristallisation der Aluminiumoxidphasen bis zu hohen Temperaturen verhindert. Aufgrund der geringen Keimgrößen bildet sich unmittelbar die Hochtemperaturphase. Diese wird durch die geringe Kristallitgröße im Vergleich zu den anderen Al_2O_3 -Phasen begünstigt.

Die mit den Übergangsmetallen dotierten Kopräzipitate zeigen das gleiche Kristallisationsverhalten wie das undotierte Kopräzipitat. Es entsteht wieder als alleinige Phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. In Abhängigkeit von den Fremdionen läßt sich eine gewisse Veränderung der Kristallisationstemperatur erkennen. Aufgrund des groben Temperaturrasters (50 grd - Schrittweite) lassen sich diese Tendenzen aber nur ungefähr abschätzen.

Bei $\text{Cr}(3+)$ läßt sich eine geringe, bei $\text{Fe}(3+)$ eine deutlichere Absenkung der Kristallisationstemperatur beobachten. Dies könnte damit gedeutet werden, daß die Oxide dieser Übergangsmetalle mit Al_2O_3 Mischkristalle bilden und dadurch die Bildungstemperatur im Vergleich zum reinen Korund herabgesetzt wird (Bildungstemperatur von Cr_2O_3 : 750 °C, von Fe_2O_3 ca. 500 °C).

Bei den mit $\text{Co}(2+)$ dotierten Kopräzipitaten ändert sich bei höheren Dotierungen die Bildungstemperatur nicht. Für die Probe mit 1 Atom-% wird sie allerdings abgesenkt. Eine einfache Erklärung dafür kann nicht gegeben werden, zumal das Cobalt im hier betrachteten Temperaturbereich noch zweiwertig vorliegt und in dieser Form in der Korundstruktur unlöslich sein sollte.

Bei den mit $\text{Y}(3+)$ dotierten Kopräzipitaten läßt sich tendenzmäßig eine Erhöhung der Bildungstemperaturen für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erkennen. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, daß das $\text{Y}(3+)$ zu einem geringen Anteil in die $\text{Al}(\text{OH})_3$ - Bezirke eingebaut wird, aufgrund seines größeren Ionenradius (90 pm) aber erst bei höheren Temperaturen wirksam diffundieren kann.

5.3.3 TiO₂-Phasen

5.3.3.1 Anatas

Beim nicht dotierten Kopräzipitat entsteht Anatas deutlich vor allen anderen Oxiden als erste kristalline Phase. Der Zusatz von geringen Mengen (1 Atom%) an Fremdion wirkt sich auf das Einsetzen der Kristallisation je nach Ionensorte unterschiedlich aus (Abbildung 5.12). Bei der Dotierung mit Co(2+) setzt die Kristallisation schon etwas früher ein, mit Cr(3+) ergibt sich die gleiche Temperatur, mit Fe(3+) und Y(3+) setzt die Kristallisation erst bei höheren Temperaturen ein. Bei allen einheitlich setzt bei weiter steigendem Dotierungsgrad die Kristallisation erst bei höheren Temperaturen ein. Dies führt bei allen untersuchten Fremdionen zu einer Ausweitung des röntgenamorphen Zustandes.

Auch die Temperaturgrenze, bei der Anatas gerade noch nachzuweisen ist, wird von der Dotierung beeinflusst. Mit Ausnahme von Fe(3+) wird hier für geringe Dotierungsgrade (1 Atom%) der Existenzbereich des Anatas im Vergleich zum undotierten Kopräzipitat zu höheren Temperaturen hin erweitert. Mit steigendem Fremdionengehalt zeigt sich dann wieder eine einheitliche Tendenz. Bei höherer Dotierung liegt die obere Existenzgrenze des Anatas meistens wieder bei tieferen Temperaturen.

Damit wird der Existenzbereich von Anatas bei allen Fremdionen mit zunehmender Dotierung insgesamt immer mehr eingeschränkt.

Wie bei der Diskussion der Abbildungen 5.3 - 5.11 bereits festgestellt wurde, nehmen auch die maximalen Reflexintensitäten des Anatas bei allen verwendeten Ionen mit zunehmendem Dotierungsgrad ab. Insgesamt ergibt sich damit also, daß durch größere Mengen an dreiwertigen Fremdionen der Anteil an zwischenzeitlich gebildetem Anatas verringert wird und sich sein Auftreten auf einen kleinerwerdenden Temperaturbereich beschränkt. Die Wirksamkeit der Fremdionen nimmt von Co(2+) über Cr(3+) und Fe(3+)

bis $Y(3+)$ zu. Die Anwesenheit von 20 Atom% $Y(3+)$ verhindert die Kristallisation von Anatas. Hier war Anatas im Rahmen der Meßgenauigkeit röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen.

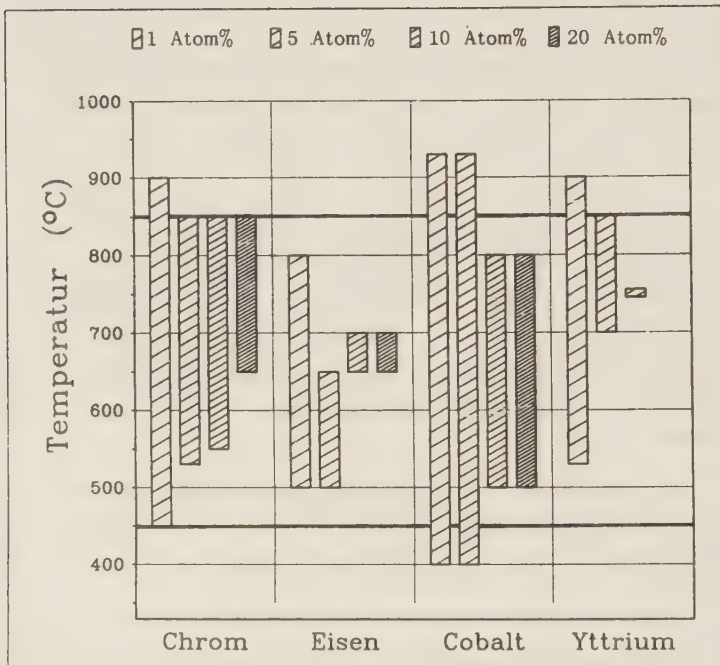


Abbildung 5.12: Temperaturintervalle, in denen Anatas nachgewiesen werden konnte. Im undotierten Kopräzipitat konnte Anatas zwischen 450 und 850 °C nachgewiesen werden. In der Abbildung ist dieser Bereich durch verstärkte Querbalken gekennzeichnet.

Das Auftreten dieser mit den Dotierungsgraden korrelierbaren Effekten legt die Vermutung nahe, daß Fremdionen im Anatasgitter gelöst vorliegen. Bei Aufnahme größerer Mengen sollte dies zu einer Veränderung der Gittermetrik führen. Eine diesbezügliche Überprüfung führte allerdings zu übereinstimmenden Reflexlagen mit den Literaturdaten für undotierten Anatas. Folglich können allenfalls Spuren an Fremdionen eingebaut worden sein. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Gesamtdotierungsgrad der Proben und einem etwaigen Fremdionengehalt in der Anatasphase, der die Stabilitätsgrenzen beeinflussen könnte, läßt sich nicht nachweisen.

A: Auswirkung der Dotierung auf die untere Stabilitätsgrenze des Anatas

Die Kristallisationstemperatur des Anatas wird beim Übergang von einem reinen, aus Ti(isopr)_4 gefällten Niederschlag zum Kopräzipitat mit Al(OH)_3 kaum beeinflusst. Dies deutet darauf hin, daß die $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Bereiche nicht mit Al(OH)_3 durchsetzt sind, sondern daß sich hinreichend große Konglomerate gebildet haben, in denen die Kristallisation ungestört verlaufen kann.

Treten neben Al(3+) die hier verwendeten Metallionen im Niederschlag auf, so zeigt sich ein verändertes Verhalten. Die stark hemmende Wirkung des Y(3+) auf die untere Stabilitätsgrenze des Anatas könnte damit erklärt werden, daß Y(3+) bei der Fällung vorwiegend in die TiO_2 -Matrix mit eingebaut wird. Aufgrund seiner deutlich erhöhten Größe sollte das Diffusionsvermögen in der amorphen Oxidphase stark gehemmt sein. Damit ist das Kristallitwachstum für Anatas stark behindert. Eine ähnliche Tendenz wie bei der Dotierung mit Y(3+) ist auch bei der Dotierung mit Fe(3+) zu beobachten. Die Dotierung mit Co(2+) wirkt sich auf die untere Stabilitätsgrenze des Anatas wenig aus. Im Sinne der obigen Modellvorstellungen sollte bei der Fällung nur eine geringe Vermischung von Co(OH)_2 und $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ stattgefunden haben. Bei der Anwesen-

heit von 1 Atom% Co(2+) wird im Vergleich zum undotierten Kopräzipitat die untere Stabilitätsgrenze für Anatas sogar abgesenkt. Diese Beobachtung läßt sich im Rahmen der hier durchgeführten Messungen nicht zweifelsfrei deuten. Im Falle der Dotierung mit Cr(3+) ist mit steigender Dotierung eine kontinuierliche Ausdehnung des amorphen Bereiches festzustellen.

B: Auswirkung der Dotierung auf die obere Stabilitätsgrenze des Anatas

Eine Diskussion der relativ geringen Veränderungen der oberen Stabilitätsgrenze von Anatas im Falle der mit Cr(3+) und Co(2+) dotierten Proben erscheint im Hinblick auf die hier durchgeführten Überlegungen als zu spekulativ. Bei den Dotierungen mit Fe(3+) und Y(3+) ist hingegen mit steigendem Dotierungsgrad eine starke Absenkung der oberen Stabilitätsgrenze von Anatas zu beobachten. Dies steht im Einklang mit der Annahme, daß die Bildung der hier bei höheren Temperaturen auftretenden binären Oxidphasen Fe_2TiO_5 und $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ bevorzugt durch eine Reaktion der entsprechenden Metalloxide mit dem kristallinen Anatas erfolgt.

5.3.3.2 Rutil

Auf die Bildungstemperatur des Rutil - der Hochtemperaturphase des Titandioxids - wirken sich Fremdionen nicht so deutlich aus. Die Temperaturstufen, bei denen Rutil zum ersten Mal nachgewiesen werden konnte, sind in der folgenden Tabelle 5.4 aufgelistet.

Tabelle 5.4: Die untere Temperaturgrenze für die Bildung von Rutil bei Vorliegen der verschiedenen Fremdionen. Die entsprechende Temperaturgrenze beim undotierten Kopräzipitat liegt bei 650 °C.

Dotierungs- grad (Atom%)	Fremdion			
	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Y ³⁺
1	700	650	700	700
5	650	650	800	700
10	600	650	650	750
20	600	650	650	800

Eine Diskussion der Einflüsse auf die Bildung des Rutils ist im vorliegenden Fall dadurch erschwert, daß die Bildung des Rutil prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen könnte. Zum einen könnte Rutil bei Temperaturerhöhung aus dem bereits kristallinen Anatas entstehen, zum anderen könnte er auch direkt aus dem noch vorliegenden amorphen Titanoxid gebildet werden. Diese beiden Wege könnten sich natürlich auch überlagern. Diese Schwierigkeit trifft vor allem bei den geringeren Dotierungen zu. Wie in Kapitel 5.2 gezeigt wurde, traten bei den hohen Dotierungen nur noch geringe Mengen an Anatas auf. Der wesentliche Anteil des Rutils sollte hier durch die direkte Kristallisation entstehen.

Bei den Proben mit 1 Atom% Dotierung läßt sich mit Ausnahme von der Fe(3+)-Dotierung eine geringfügige Erhöhung der Bildungstemperatur des Rutil im Vergleich zum undotierten Präzipitat erkennen, ebenso bei der Probe mit 5 Atom% Co(2+)-Dotierung. In allen Fällen ist hier den Abbildungen 5.4 bis 5.11 zu entnehmen, daß zuvor bereits ein großer Teil des TiO₂-Anteils in Form von Anatas kristallin vorlag. Eine weitergehende Diskussion des Sachverhaltes erscheint auf Grund der oben genannten Schwierigkeiten daher nicht sinnvoll.

Bei den mit 10 und 20 Atom% Fe(3+) bzw. Co(3+) dotierten Proben ist die Bildungstemperatur im Vergleich zum undotierten Kopräzipitat nicht verändert. Bei den mit Cr(3+) dotierten Proben ist die Temperatur geringfügig abgesenkt. Da auch hier noch geringe Anteile an Anatas auftreten, läßt sich diese Tendenz nicht zweifelsfrei interpretieren. Die gleichzeitige Absenkung der Bildungstemperatur von Rutil und/oder eine Erhöhung der Bildungstemperatur für Anatas läßt sich alleine mit Teilchengrößenbetrachtungen nicht deuten. Dies steht auch im Einklang mit der im Anschluß durchgeführten Teilchengrößen-Untersuchung aus der sich bei den niedrigen Temperaturen für die verschiedenen Dotierungsgrade keine unterschiedlichen Teilchengrößen ergaben.

Im Fall der Y(3+)-Dotierung läßt sich für alle vier Proben eine Erhöhung der Bildungstemperatur feststellen, die sich mit steigendem Dotierungsgrad verstärkt. Gleichzeitig liegt hier bei den hohen Dotierungen nahezu kein Anatas mehr vor. Die Kristallisation der beiden TiO_2 -Phasen wird hier durch die Zugabe von Y(3+) gleichsinnig beeinflusst. Dies läßt sich im Rahmen der bisherigen Überlegungen damit erklären, daß infolge einer relativ homogenen Durchmischung die Keimbildung erst bei relativ hohen Temperaturen auftritt, wobei sofort Rutil entsteht, während die Bildung der Nieder-temperaturphase Anatas nahezu gänzlich unterdrückt wird.

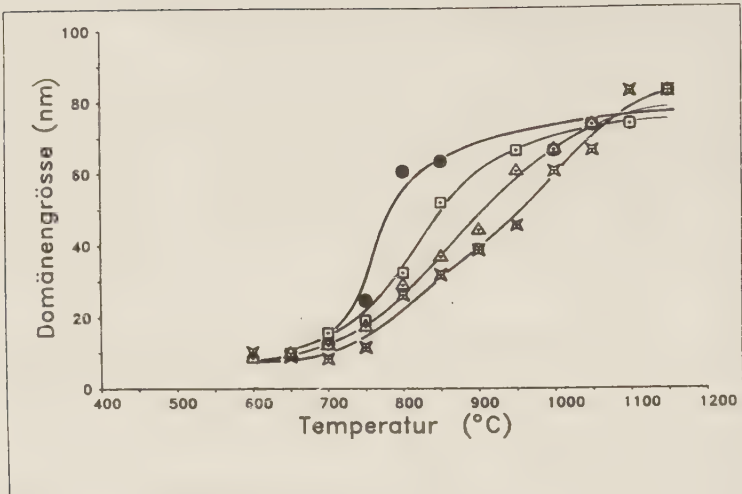
Zur Domänengröße der TiO_2 -Phasen in Abhängigkeit vom Fremdion und vom Dotierungsgrad

Die Dotierung mit $\text{Cr}(3+)$ führt einerseits zu einer Erhöhung der Bildungstemperatur des Anatas und andererseits zu einer Absenkung der unteren Stabilitätsgrenze des Rutil. Zumindest letzteres wäre verständlich, wenn mit steigendem Gehalt an $\text{Cr}(3+)$ kleinere TiO_2 -Domänen einhergingen. Dadurch könnte die Bildung der Hochtemperaturphase Rutil bereits bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht werden.

Um diese Vermutung nachzuprüfen, wurden für die einzelnen Dotierungsgrade die Domänengröße von Anatas und Rutil abgeschätzt. Dies geschah nach der Formel von Scherrer nach Bestimmung der Reflexflächen und Halbwertsbreiten aus den Diffraktogrammen. Die genaue Vorgehensweise ist in Anhang 5 dargelegt. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in den Abbildungen 5.13 a und b zu sehen. Abbildung 5.13.a zeigt, daß die Domänengrößen des als erste Phase entstehenden Anatas unabhängig vom Dotierungsgrad an $\text{Cr}(3+)$ sind. Eine gleichartige Abschätzung der Domänengrößen von Anatas im undotierten Kopräzipitat führte zum gleichen Ergebnis. Trotzdem ist eine Ausweitung des röntgenamorphen Zustandes mit zunehmendem Gehalt an $\text{Cr}(3+)$ festzustellen. Hieraus läßt sich nur folgern, daß bereits ein sehr geringer Anteil an $\text{Cr}(3+)$ die der Keimbildung vorausgehenden Konzentrationsfluktuationen sehr stark zu hemmen scheint.

In Abbildung 5.13 ist weiterhin zu sehen, daß ab einer Temperatur von ca. 700°C eine gewisse Abstufung der Domänengrößen des Anatas in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad beginnt. Die Anatasdomänen des mit nur 1 Atom% $\text{Cr}(3+)$ dotierten Kopräzipitates wachsen bereits bei etwas niedrigerer Temperatur als die der höher dotierten Kopräzipitate. Die dann bei allen Dotierungsgraden in unterschiedlichem Ausmaß eintretende Vergrößerung der Anatasdomänen geht mit der Abnahme des Anteils an Anatas im Gesamtgemisch ein-

b)



a)

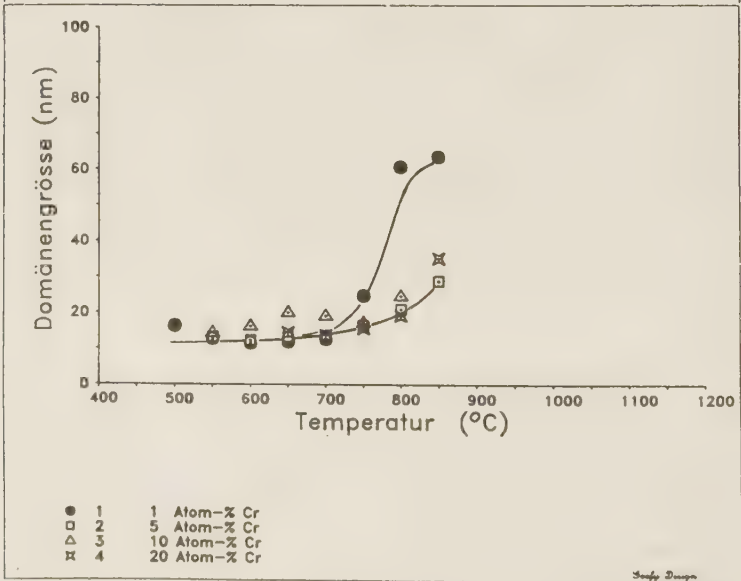


Abbildung 5.13: Die Abhängigkeit der Domänengrößen von a) Anatas und b) Rutil von Glühtemperatur und Dotierungsgrad Cr(3+).

her (s.a. Abbildung 5.14). Dies ist folgendermaßen zu deuten. Die Zunahme des Anteils an kristallinem Anatas bis etwa 700°C beruht nur auf einer zunehmenden Anzahl kristalliner Domänen und nicht auf dem Wachstum weniger, bereits bei niedrigerer Temperatur entstandener Kristallite. Mit einsetzendem Kristallitwachstum beginnt die Phasenumwandlung zu Rutil. Mit zunehmendem Dotierungsgrad wird die Zahl der stabilisierten Keime geringer und damit auch der gesamte Anteil an kristallisiertem Anatas. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, daß Rutil direkt aus dem noch amorphen Anteil der Probe entsteht.

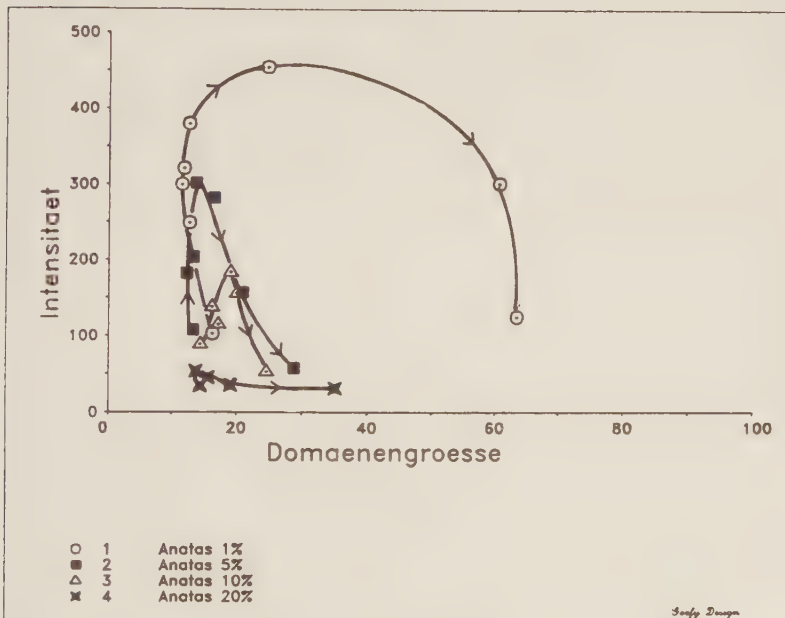


Abbildung 5.14: Der Zusammenhang zwischen der Intensität des 101-Reflexes des Anatas und der dabei gemessenen Domänenengroße für die Dotierung mit Cr(3+). Die Abfolge der Punkte in Pfeilrichtung entspricht einer zunehmend höheren Temperatur.

In Abbildung 5.13.b ist zu sehen, daß sich die beginnende Auffächerung der TiO_2 -Domänengrößen bei der Rutil-Phase fortsetzt und sogar verdeutlicht. Mit zunehmendem Gehalt an $\text{Cr}(3+)$ im Kopräzipitat wird das Wachstum der Domänen immer mehr behindert. Der steilste Anstieg des Wachstums fällt mit dem Farbumschlag der Probe von Grün nach Rot und mit dem erstmaligen Auftreten der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase zusammen. Hier ist also zu vermuten, daß um die TiO_2 -Domänen herum eine (amorphe) Schicht aus $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ angeordnet ist und daß $\text{Cr}(3+)$ die Diffusion von $\text{Ti}(4+)$ durch diese Schicht behindert. Bei ca. 800 °C setzt offensichtlich eine genügend ausgeprägte Volumendiffusion ein, so daß sich diese amorphen Schichten zu Kristalliten umordnen können und damit gleichzeitig die Diffusionsbarrieren für die $\text{Ti}(4+)$ -Ionen verschwinden.

Ab ca. 1100°C gleichen sich die Domänengrößen wieder an.

5.3.4 Die β -Aluminiumtitanatphasen

Bei der Dotierung mit $\text{Cr}(3+)$ und $\text{Y}(3+)$ ist im Vergleich zum undotierten Kopräzipitat keine Auswirkung auf die Bildungstemperatur der β -Aluminiumtitanatphase zu beobachten.

Cobalt als Fremdion bewirkt eine geringfügige Absenkung der Bildungstemperatur (ca. 50 Grad C), wobei zu beachten ist, daß beim Überschreiten eines bestimmten Substitutionsgrades ein zunehmender Anteil des gebildeten CoAl_2O_4 erhalten bleibt. Da die Absenkung der Bildungstemperatur innerhalb des verwendeten Temperaturrasters unabhängig vom Dotierungsgrad ist, kann diese nicht mit der Spinellbildung in Zusammenhang gebracht werden. Eine einfache Erklärung kann nicht gegeben werden.

Dotierung mit $\text{Fe}(3+)$ führt zu einer deutlichen Absenkung der Bildungstemperatur der Aluminiumtitanatphase. Reines Fe_2TiO_5 weist, im Gegensatz zu Al_2TiO_5 eine negative Bildungsenthalpie auf, so daß die beobachtete Absenkung der Stabilitätsgrenze der β -Titanatphase mit zunehmendem Gehalt an $\text{Fe}(3+)$ mit einer 'weniger positiv werdenden' Bildungsenthalpie des dotierten Aluminiumtitanates erklärt werden kann.

Abschließend muß darauf hingewiesen werden, daß die in diesen Versuchsreihen untersuchten Temperproben auf Grund der gewählten Glühzeiten in jedem Falle einen hinreichend großen Umsatzgrad erreicht hatten, um die Tendenzen erkennen zu lassen. Es kann allerdings nicht beurteilt werden, wie weit die erreichten Umsetzungsgrade noch vom thermischen Gleichgewicht entfernt waren. Außerdem sind aus den Umsetzungsgraden bei verschiedenen Glühtemperaturen keine Rückschlüsse auf die Geschwindigkeiten der zu Grunde liegenden Reaktionen möglich.

6 Untersuchungen zur Bildung von Al_2TiO_5 und $\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{TiO}_5$ zwischen 1300 und 1400 °C

6.1 Einführung

Nach dem Stand der Literatur ist die Entstehung des β -Aluminiumtitanates von mehreren Faktoren abhängig. Sie sind - zusammen mit ihren vermuteten Auswirkungen - in der folgenden Tabelle 6.1 zusammengestellt

Tabelle 6.1: Übersicht über Faktoren, welche die Bildungsreaktion des β -Aluminiumtitanates beeinflussen (Stand der Literatur)

	<u>Auswirkungen</u>
- Feinheitsgrad der Eduktoxide	je kleiner die Kristallitgröße des Ausgangsgemisches, desto schneller läuft die Reaktion ab (18,63)
- Reinheitsgrad der Eduktoxide	zunehmende Verunreinigung führt zur Erhöhung der Bildungstemperatur (18)
- Verwendung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ anstelle von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	führt zu langsameren Umsetzungen (18)
- Verwendung von Anatas anstelle von Rutil	zeigt, je nach Literaturstelle keine Auswirkungen (2), bzw. führt zur Erleichterung der Bildungsreaktion (64)
- Zusatz von anderen Oxiden zum Reaktionsgemisch	zeigt uneinheitliche Auswirkungen (18)

Zusätzlich zu den in Tabelle 6.1 zusammengestellten Faktoren sollten Dichte und Homogenität des Ausgangsgemisches entscheidend auf den Ablauf der Bildungsreaktion einwirken.

Die im folgenden beschriebenen eigenen Untersuchungen zum Bildungsverhalten wurden unter weitgehend gleichen äußeren Bedingungen durchgeführt. Geändert wurde nach Möglichkeit als einziger Parameter jeweils Art und Ausmaß der Dotierung. Damit sollten

die Ergebnisse untereinander gut vergleichbar sein und auftretende Unterschiede im wesentlichen nur von der Dotierung abhängen. Direkte Vergleiche mit Versuchsergebnissen anderer Autoren sind nur eingeschränkt möglich, da sich deren Versuchsbedingungen von den hier vorliegenden teilweise erheblich unterscheiden.

6.2 Versuchsdurchführung

Bei Festkörperreaktionen spielt allgemein die Art der Durchführung eine wesentliche Rolle. Wenn, wie beim vorliegenden Fall, zwei oder mehr feste Ausgangskomponenten miteinander reagieren müssen, sind Diffusionsvorgänge am Reaktionsablauf beteiligt. Für TiO_2 und Aluminiumoxid setzt eine nennenswerte Volumendiffusion erst bei hohen Temperaturen ein. Reaktionen sind aber teilweise schon unterhalb dieser Temperaturgrenze zu beobachten, wie in Kapitel 5 zu sehen ist. Hierbei sollte Grenzflächendiffusion eine bedeutende Rolle spielen. Aus diesem Grunde sollte bei allen Versuchen ein optimaler direkter Kontakt zwischen den Reaktanten gewährleistet sein. Um diesen herzustellen wurden die Ausgangssubstanzen ausschließlich in Form von Tabletten eingesetzt. Deren Herstellung ist in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Für eine Bildungskinetik wurden von einer Ausgangssubstanz jeweils mehrere Tabletten hergestellt. Jeweils eine davon wurde in einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen im vorgeheizten Silitrohröfen bei der gewünschten Temperatur geglüht. Nach der vorgesehenen Reaktionszeit wurde die Probe durch kurzes Eintauchen in destilliertes Wasser innerhalb kürzester Zeit auf Raumtemperatur abgeschreckt. Damit sollten die bei der jeweiligen Reaktionstemperatur herrschenden Phasenzusammensetzungen möglichst eingefroren werden.

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung wurden die Proben fein zerrieben. Nach Zumischung des inneren Standards NaCl wurde die Phasenzusammensetzung röntgenographisch durchgeführt. Die Vorgehensweise ist in Abschnitt 4.3.2.1 ausführlich beschrieben.

Die Dichten der Proben konnten auf die folgende Weise grob abgeschätzt werden: Die Tabletten überstanden mit wenigen Ausnahmen das Abschrecken ohne Beschädigung. Das Volumen wurde über die Höhe und den Durchmesser der Tablette bestimmt. Aus dem Gewicht der Probe vor dem Glühen ergab sich hieraus die Gründichte, aus dem Gewicht nach dem Glühen die Brenndichte.

6.3 Untersuchungen zum Sinterverhalten

6.3.1 Gründichte und Brenndichte

Der Zusammenhang zwischen Gründichte und Brenndichte wurde am Beispiel des undotierten Kopräzipitates genauer untersucht. Dafür wurden gleiche Mengen von bei 450 °C vorgetrocknetem Ausgangsmaterial bei verschiedenen Preßdrücken (63,6 bis 89,1 kN/cm²) zu Tabletten gepreßt. Deren (Grün-)Dichte wurde über die Messung von Volumen und Gewicht bestimmt. Anschließend wurden die Tabletten bei 1450 °C 5,5 h geglüht. Die Bestimmung der Brenndichte konnte wiederum über die Messung von Volumen und Gewicht erfolgen, da die Tabletten auch nach dem Brennen noch ebene Oberflächen und nur vereinzelt Haarrisse aufwiesen.

Ergebnisse

- Die Gründichten erwiesen sich im gemessenen Bereich als proportional zum Preßdruck.

Der Zusammenhang läßt sich mit der folgenden Ausgleichsgeraden beschreiben:

$$\rho_{\text{grün}} = 9,27 \cdot 10^{-3} \cdot p \text{ (kN/cm}^2\text{)} + 0,8058$$
$$(r = 0,9956)$$

- Überraschenderweise erwies sich die Brenndichte als umso höher je niedriger die Gründichte war (Abbildung 6.1)

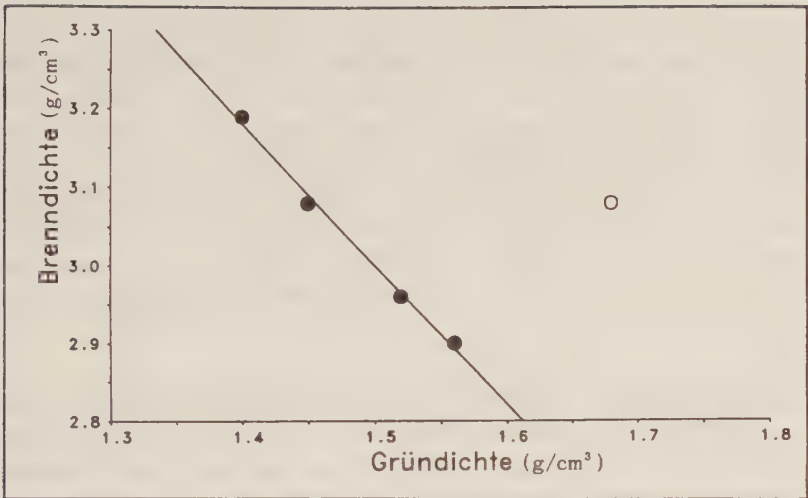


Abbildung 6.1: Der Zusammenhang zwischen Grunddichte und Brenndichte für Tabletten aus dem undotierten Kopräzipitat.

Steig.: - 1.80 (1) Achs.: 5.70 (14) Korr.: .99723

Vernachlässigt man den Wert für den höchsten Preßdruck so läßt sich der Zusammenhang gut mit der folgenden Ausgleichsgeraden beschreiben:

$$\varrho_{\text{Brenn}} = - 1.802 \cdot \varrho_{\text{grün}} + 5.70$$
$$(r = 0.9972)$$

Eine Korrelation zwischen Grunddichte und Brenndichte war zwar zu erwarten, überraschend ist jedoch die Tatsache, daß sich die Brenndichte umgekehrt zur Grunddichte verhält. Eine plausible Erklärung bietet sich erst an, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß, vor allem zu Beginn des Erhitzens, 5 - 6 Gew% Wasser aus der Tablette entweichen müssen (s.a. Abschnitt 6.3.2.1) Dann könnte der Sachverhalt folgendermaßen erklärt werden.

Der in den Tabletten durch Kondensation (als Reaktion) der verbliebenen OH-Gruppen entstehende Wasserdampf führt in den dichter gepreßten Proben zur Ausbildung von größeren Hohlräumen. Bei den weniger dicht gepreßten Proben kann der Wasserdampf durch vorhandene Poren offensichtlich leichter entweichen. Diese Hohlräume sollten, im Gegensatz zu den ursprünglich vorhandenen Poren so groß sein, daß sie während des Sinterprozesses nicht mehr aufgefüllt werden. Dies führt zu der beobachteten Tatsache, daß die mit höherem Druck gepreßten Proben am Ende der Glühzeit die geringere Dichte aufweisen.

- Weiterhin läßt sich sogar eine gewisse Korrelation zwischen dem Gewichtsverlust und der erhaltenen Brenndichte feststellen. Die Proben mit der höheren Brenndichte zeigen auch einen höheren Gewichtsverlust.

Es drängt sich der Schluß auf, daß hier nicht nur Diffusionsprozesse an Grenzflächen oder im Volumen auftreten, sondern daß auch Transportvorgänge über wasser- oder OH-haltige Individuen eine Rolle spielen. Solche chemischen Transportreaktionen sind vor allem dann zu erwarten, wenn in den Proben ein Temperaturgradient auftritt. Dies war aber bei der eingesetzten Probengröße und der Temperaturverteilung im Ofen wenig wahrscheinlich.

Eine andere, z.B. an Silikatsystemen häufig anzutreffende Wirkung von H_2O -Gruppen beruht auf einer katalytischen Reaktion der anorganischen Komponente mit Wasserdampf. Durch die Reaktion mit einzelnen Wassermolekülen könnten intermediär einzelne $\text{>M(I) - O - M(II)<}$ Bindungen in >M(I)-OH HO-M(II)< Bindungen aufgespalten werden. Durch Rekombination sollte dann eine leichte Umordnung möglich sein. In diesem Falle wirkt der Wasserdampf praktisch katalytisch. Daß ein solcher Prozeß bei höherer Gründichte weniger effektiv sein soll als bei niedrigerer ist aber nicht ohne weiteres einzusehen. Eine Hilfsannahme könnte sein, daß diese katalytischen Reaktionen bevorzugt an den Stellen mit direkterem Teilchenkontakt ablaufen, daß aber durch den sich bildenden Wasserdampf Kanäle oder Poren stabilisiert werden.

6.3.2 Brenndichten in Abhängigkeit vom Fremdion, vom Substitutionsgrad und von der Reaktionstemperatur

Alle weiteren Versuche wurden mit Tabletten aus den amorphen Ausgangssubstanzen durchgeführt, die einem Preßdruck von $63,7 \text{ kN/cm}^2$ ausgesetzt waren.

6.3.2.1 Nicht dotiertes System

Um die auftretenden Effekte bei den dotierten Proben besser vergleichen zu können, wurden auch die undotierten Ausgangssubstanzen untersucht. In Tabelle 6.2 sind einige beobachtete Dichtewerte angeführt. Die Angabe der Dichten in "% der Theorie" ist vor allem bei der Gründichte problematisch, weil zuverlässige Werte für die amorphen Ausgangsoxide, die z.T. auch noch OH-Gruppen enthalten, nicht bekannt sind. Zur Berechnung wurden die Dichten von Boehmit ($2,9 \text{ g/cm}^3$) und Anatas ($3,9 \text{ g/cm}^3$) herangezogen. Die Ergebnisse zeigen, daß bei 1300°C auch eine drastische Verlängerung der Brenndauer keinen meßbaren Zusatzeffekt liefert. Die Reaktionstemperatur wirkt sich dagegen stärker aus. Besonders

Tabelle 6.2: Gründichten und Brenndichten von undotierten Proben. Die Dichtemessungen erfolgten an Proben aus den Bildungskinetiken (6.4). Für die 'theoretische Gründichte' wurde ein Wert von 3.23 g/cm^3 angenommen.

Glühtemperatur ($^\circ\text{C}$)	Gründichte (g/cm^3) / % d.Th.	Brenndichte (g/cm^3) / % d.Th.	
1300	1.40	2.60 (1h)	2.60 (192h)
	43.34	70.00	70.00
1400	1.40	2.80 (1h)	2.70 (16h)
	43.34	75.00	72.80
1450	1.45		3.14 (5.5h)
	44.90		84.60

deutlich ist der Sprung zwischen 1400 und 1450 °C. Dies könnte damit zusammenhängen, daß in diesem Temperaturbereich mit einer zunehmenden Beteiligung der Volumendiffusion zu rechnen ist. Ein vergleichbares Verhalten ist auch bei Korund bekannt.

Mit steigender Temperatur nimmt die maximale erreichbare Dichte etwas zu, aber auch bei 1450 °C bleibt die gefundene Dichte noch weit von der theoretischen Dichte des β -Aluminiumtitanates mit 3,71 g/cm³ entfernt.

6.3.2.2 Dotierung mit Cr(3+)

Die bei den mit Cr(3+) dotierten Proben gemessenen Dichten in Abhängigkeit von Glüh Temperatur, Glühdauer und Dotierungsgrad sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt.

Zur Vergleichbarkeit der Proben zwischen den verschiedenen Fremdionen und Dotierungsgraden wurden die gemessenen Dichten auf die jeweiligen theoretischen Dichten bezogen. Dabei wurden die Gitterkonstanten der hochgebrannten Proben aus Abschnitt 7 herangezogen und die unterschiedlichen Molgewichte berücksichtigt.

Die mit Cr(3+)-Ionen dotierten Proben erreichten unter den gleichen Preßbedingungen wie die undotierten Proben eine geringfügig höhere relative Gründichte als diese. Bereits nach kurzer Glühzeit (bei 1300 °C: ca. 15 min) hatte sich die Probendichte ungefähr verdoppelt. Anschließend an diese schnelle Zunahme der Probendichte konnte keine größere Sinterneigung mehr festgestellt werden.

Bei 1400 °C zeigten die Proben mit 1, 5 und 10 Atom% Dotierung mit länger werdender Glühdauer eine gewisse Dichteerhöhung. Auch bei dieser Temperatur war nahezu eine Dichteverdoppelung der Proben bereits nach kurzer Glühzeit festzustellen.

Tabelle 6.3:

Gründichten und Brenndichten der dotierten Proben. Die Dichtemessungen wurden an Proben der Bildungskinetiken aus Abschnitt 6.4 durchgeführt. Der obere Wert entspricht der gemessenen Dichte in g/cm^3 , der untere der relativen Dichte in % der theoretischen. Nach dem / ist die Glühzeit in Stunden vermerkt.

	Dot.- grad	Chrom		Eisen		Cobalt	
		ρ_G	ρ_B	ρ_G	ρ_B	ρ_G	ρ_B
1300°C	1	1.50	3.15/0.16	1.54	2.90/0.16	1.48	2.30/1.00
		46.2	84.9	47.4	78.2	45.6	62.2
	5	1.52	3.10/0.50	1.56	2.90/0.16	1.48	2.30/1.00
		45.9	82.9	47.1	77.7	44.7	61.7
	10	1.51	2.80/2.00	1.63	3.10/0.16	1.49	2.40/1.00
		44.6	74.3	48.1	82.3	44.0	63.5
	20	1.45	3.00/2.00	1.64	3.10/0.16	1.70	2.70/1.00
		41.0	78.1	46.3	80.7	48.0	69.6
1400°C	1	1.50	2.80/1.00	1.54	3.10/0.50	1.48	2.50/1.00
		46.2	75.5	47.4	83.6	45.6	67.6
	5	1.50	2.80/1.00	1.54	3.20/0.50	1.48	2.80/1.00
		45.9	74.9	47.1	85.7	44.7	75.2
	10	1.51	2.70/0.75	1.63	3.10/0.16	1.49	3.00/2.00
		44.6	71.6	48.1	82.3	44.0	73.4
	20			1.64	3.20/0.50	1.70	2.60/1.00
				46.3	83.3	48.0	67.0

Ein systematischer Zusammenhang zwischen dem Dotierungsgrad und der maximalen erreichten Dichte ist nicht zu erkennen. Die mit $\text{Cr}(3+)$ dotierten Proben erreichten in allen Fällen eine etwas höhere relative Dichte als die undotierten Proben.

Geht man davon aus, daß die Fremdatome in das Gitter eingebaut werden, so müssen anstelle von homogenen $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ Bindungen heterogene $\text{Al} - \text{O} - \text{Cr}$ Bindungen entstehen. Solche 'Hetero'-Bindungen sind in der Regel schwächer als die 'Homo'-Bindungen. Sie sollten deshalb auch reaktiver sein. Daher sollte die Sinterung bei den dotierten Proben erleichtert sein.

6.3.2.3 Dotierung mit $\text{Fe}(3+)$

Die Ergebnisse für die mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Proben sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Die relativen Dichten wurden wiederum auf die jeweiligen theoretischen Dichten bezogen.

Die mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Proben erreichten unter den gleichen Preßbedingungen etwas höhere relative Gründichten als die undotierten Proben. Wie bereits bei den mit $\text{Cr}(3+)$ dotierten Proben festgestellt werden konnte, war auch bei den mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Proben die Dichtezunahme bereits nach einigen Minuten Glühdauer ($1300\text{ }^{\circ}\text{C}$: ca. 15 min) weitgehend abgeschlossen. Bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte für die Dotierungen mit 5, 10 und 20 Atom% $\text{Fe}(3+)$ eine gewisse weitergehende Sinterneigung festgestellt werden, bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht.

Die maximalen Dichten waren bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ generell etwas geringer als bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dies könnte allerdings unter Umständen auch darauf zurückzuführen sein, daß bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Umsetzungen bereits nach kurzem Zeitraum vollständig abgelaufen waren und daher im Rahmen der Bildungskinetiken keine längeren Glühzeiten angesetzt wurden.

6.3.2.4 Dotierung mit Cobalt

Die Dotierung mit Cobalt ist nicht unmittelbar mit den Dotierungen mit $\text{Cr}(3+)$ und $\text{Fe}(3+)$ zu vergleichen, weil das Cobalt in der Oxidationsstufe 'II' eingesetzt worden ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt.

Die mit $\text{Co}(2+)$ dotierten Ausgangssubstanzen erreichten eine etwas höhere relative Gründichte als die undotierten Proben. Die Dichtezunahme verlief wesentlich langsamer als bei den schon besprochenen dotierten Proben. Auch die maximal erreichten Dichten blieben hinter denen der mit $\text{Cr}(3+)$ oder $\text{Fe}(3+)$ dotierten Proben zurück. Bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ war für alle Dotierungsgrade eine gewisse Sinterneigung festzustellen, bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ war ein solches Verhalten nur für die mit 5 Atom% Cobalt dotierte Probe zu beobachten.

Ein Zusammenhang zwischen der maximal erreichten relativen Dichte und dem Dotierungsgrad ist nicht zu erkennen.

Die mit $\text{Cr}(3+)$ und $\text{Fe}(3+)$ dotierten Proben zeigen ein vergleichbares Sinterverhalten. Wie bereits erwartet, führt die Dotierung mit Cobalt zu einer anderen Sinter-Charakteristik.

6.4 Kinetische Untersuchungen zur Bildung der Aluminiumtitanate

6.4.1 Allgemeines

Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte deuten darauf hin , daß die Eigenschaften von Aluminiumtitanat mit der Substitution von $Al(3+)$ durch andere dreiwertige Ionen entscheidend beeinflußt werden können. In diesem Rahmen erschienen kinetische Untersuchungen zur Bildung der Aluminiumtitanate aus den amorphen Ausgangssubstanzen wichtig.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bildungsreaktionen der (dotierten) Aluminiumtitanate waren bereits nach kurzen Zeiträumen weitgehend abgeschlossen. Bereits nach einigen Minuten Glühzeit konnte teilweise ein Umsatz von mehr als 50% festgestellt werden. Bei diesen kurzen Zeiträumen ist die exakte Bestimmung der tatsächlichen Reaktionszeit allerdings mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet. Für die Aufstellung von Geschwindigkeitsgesetzen ist aber gerade der Bereich mit einem Umsetzungsgrad zwischen 0 und 50% von entscheidender Bedeutung.

Die nachfolgenden Untersuchungen beschränken sich daher auf eine qualitative Beschreibung und Beurteilung der Meßergebnisse.

6.4.2 Zur Bestimmung des Reaktionsgrades

Der Reaktionsfortschritt der Bildung der Aluminiumtitanate aus den amorphen Ausgangssubstanzen wurde röntgenographisch bestimmt. Die genaue Vorgehensweise der dazu notwendigen Bestimmung der relativen Anteile der einzelnen kristallinen Phasen ist in Abschnitt 4.3.2.1 ausführlich beschrieben.

Da normalerweise bereits bei den am kürzesten geglühten Proben als kristalline Phase nahezu ausschließlich das β -Titanat

vorlag, wurde die Reaktion anhand der Intensität des 023-Reflexes des Titanates und NaCl als innerer Standard verfolgt. Diese Methode ist in Kapitel 4.3.2.1 ausführlich dargelegt.

Diese Vorgehensweise führt nur unter der Annahme zu korrekten Ergebnissen, daß die β -Titanat-Phase zu jedem Zeitpunkt auch den der Gesamtdotierung entsprechenden Gehalt an Fremdion aufweist.

Bei den Proben mit sehr kurzen Reaktionszeiten konnte häufig noch ein amorpher Anteil nachgewiesen werden. In diesen Fällen konnte nicht ausgeschlossen werden, daß das Fremdion noch nicht entsprechend seinem Gesamtanteil in den kristallinen Phasen vorlag. Wenn dies so wäre, würde die Analysenmethode bei diesen Proben zu falschen Reaktionsgraden (α) führen (s.a. 4.3.2.1). Um über diese Problematik Aufschluß zu erhalten, wurden von einigen geglühten Proben der Dotierungen mit 5 Atom% Cr(3+), 5 Atom% Co(3+) bzw. 20 Atom% Fe(3+) Guinieraufnahmen angefertigt. Aus der Bestimmung der Gitterkonstanten aus Guinier-Filmaufnahmen (Kap. 7) war bekannt, daß sich bestimmte Reflexlagen besonders deutlich mit dem Dotierungsgrad änderten. Dies war für die Dotierung mit Cr(3+) und für die Dotierung mit Co(3+) die Lage des 200-Reflexes, und für die Dotierung mit Fe(3+) die des 006-Reflexes der Fall. In Abb. 6.2 sind die Lagen dieser auf den tatsächlichen Dotierungsgrad besonders empfindlichen Reflexe gegen die Glühzeiten aufgetragen. Zur besseren Beurteilungsmöglichkeit wurden die entsprechenden Reflexlagen der anderen Dotierungsgrade aus den jeweiligen Dotierungsreihen mit eingezeichnet. Wie aus den Auftragungen ersichtlich, nimmt für die Dotierung mit Fe(3+) bzw. Co(3+) der betrachtete Reflex seinen für den Dotierungsgrad typischen Wert bereits nach sehr kurzer Glühzeit an. Bei der Dotierung mit Cr(3+) ist eine etwas größere Streuung zu beobachten.

Offensichtlich bilden sich also, im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit, in dem hier untersuchten Zeitraum Aluminiumtitanate mit einer dem Substitutionsgrad der Gesamtprobe identischen Dotierung. Die oben angesprochene Analysenmethode sollte also auch bei

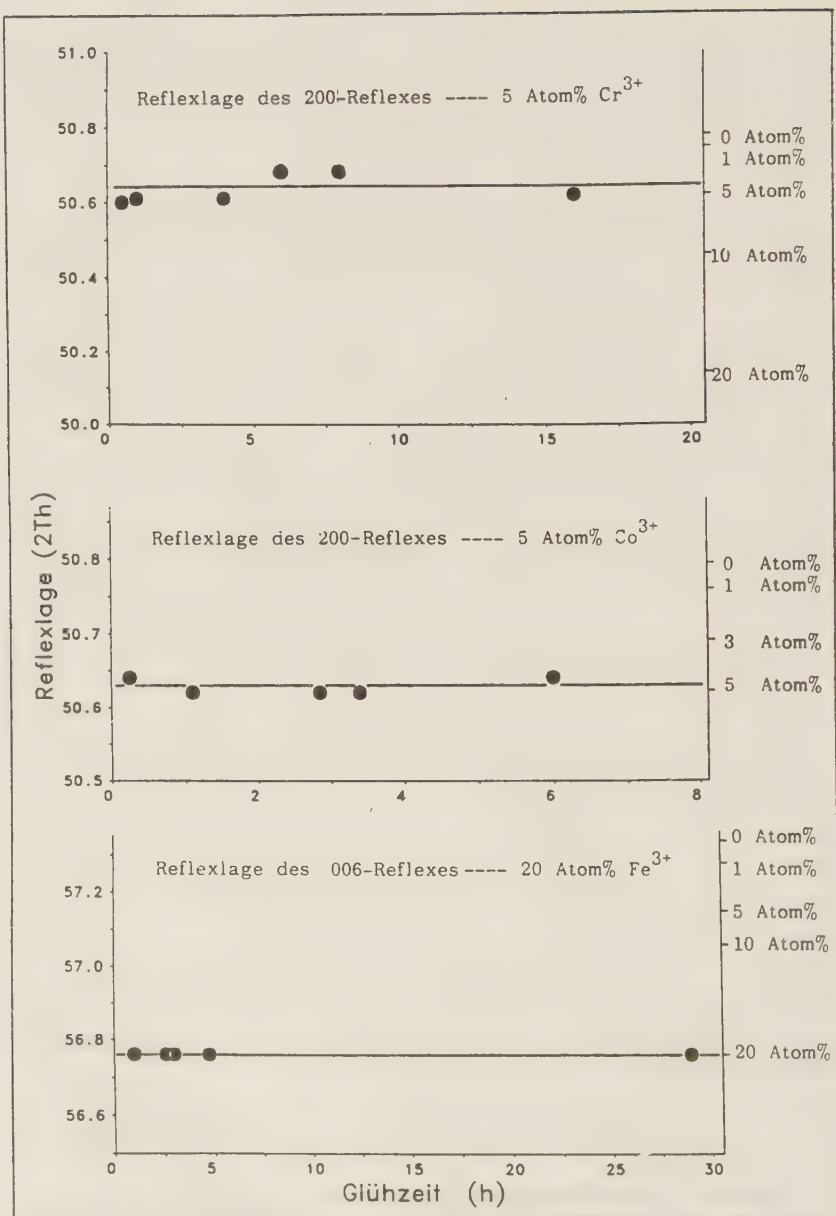


Abbildung 6.2: Die Reflexlagen von auf den Dotierungsgrad besonders empfindlichen Reflexen in Abhängigkeit von der Brenndauer bei 1400°C. Untersucht wurden die Proben mit 5 Atom% Cr(3+), 5 Atom% Co(3+) und 20 Atom% Fe(3+).

den nur kurz geglühten Proben zu einer hinreichend genauen Bestimmung des Gewichtsanteiles an β -Titanat im Gesamtgemisch führen.

Bei den Umsetzungen, ausgehend vom röntgenamorphen Ausgangsgemisch, konnte ein gewisser Gewichtsverlust festgestellt werden. Dies ist auf die Kondensation der noch vorhandenen 'OH-' Reste zurückzuführen. Eine diesbezügliche Untersuchung führte zu dem Ergebnis, daß diese Kondensation auch bei den am kürzesten geglühten Proben bereits abgeschlossen war. Damit sollte in keiner der röntgenographisch untersuchten Proben mehr 'Wasser' vorhanden sein.

Als Reaktionsgrad für die Bildungsreaktionen konnte daher direkt der analysierte Gewichtsanteil an β -Aluminiumtitanat herangezogen werden.

6.4.3 Die Bildung der Titanate

6.4.3.1 Die Bildung des β - Al_2TiO_5 aus der amorphen Vorstufe bei 1300 und 1400 °C

Die zu Beginn weißen Pastillen verfärbten sich nach langen Temperzeiten (1300°C: >100h, 1400°C: >30h) hellgrau. Außerdem nahm die Härte der Tabletten mit zunehmender Glühzeit ab.

In der Abbildung 6.3 sind die Zusammensetzungen der Proben in Abhängigkeit von der Glühdauer zu sehen. Es wurde der relative Anteil der einzelnen Phasen in Gewichtsprozent eingetragen. Aus den im vorangegangenen Abschnitt durchgeführten Überlegungen ist der zum Zeitpunkt t analysierte Gewichtsanteil an β - Al_2TiO_5 identisch mit dem jeweiligen Umsatzgrad. Der Reaktions-

fortschritt $\propto$ kann also anhand der 'Gewichtsanteil/t'-Kurve für das $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ verfolgt werden.

In Abbildung 6.3 ist zu erkennen, daß während der Bildung über einen längeren Zeitraum neben einem großen Anteil an $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ noch geringe Mengen an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Rutil beobachtet werden können. Deren Anteile durchlaufen ein Maximum.

Die hier durchgeführte Analysenmethode mit Hilfe eines zugemischten inneren Standards erlaubt die Bestimmung der Gewichtsanteile der vorliegenden Phasen auch wenn noch ein gewisser Anteil der Probe amorph vorliegt (Abschnitt 4.3.2.1). Ob neben den kristallinen Phasen noch röntgenamorphe Substanz vorliegt

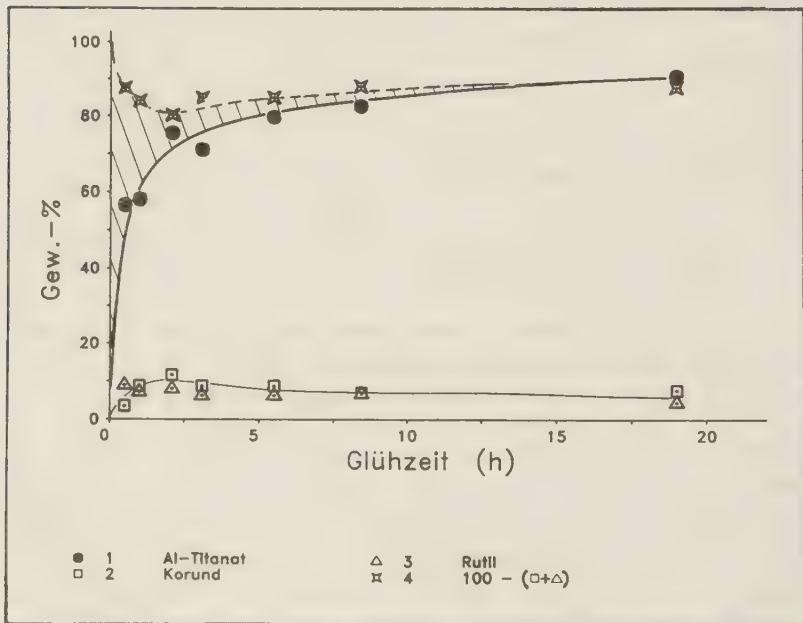


Abbildung 6.3: Zusammensetzung der Proben bei der Glühtemperatur 1300 °C in Abhängigkeit von der Glühzeit t. Die Bedeutung der gestrichelten Kurve ist im Text näher erläutert.

kann damit leicht entschieden werden. Ergibt die Summe der ermittelten Gewichtsanteile (in 'Gew%') aller kristallinen Phasen einen Wert unter '100', so liegt der zu 100 Gew% fehlende Anteil der Probe röntgenamorph vor.

In Abbildung 6.3 wurde eine dementsprechende Überprüfung auf einen amorphen Anteil der Probe durchgeführt. Hier wurde allerdings für eine bessere Übersichtlichkeit keine Summation der einzelnen kristallinen Phasenanteile durchgeführt. Vielmehr wurde für jeden Meßpunkt die Differenz '100Gew% - Gew%(α -Al₂O₃) - Gew%(Rutil)' gebildet. Wenn die gesamte Probe kristallin vorliegt, sollte diese Differenz innerhalb der Fehlergrenzen die 'Gewichtsanteil/t'-Kurve für das β -Al₂TiO₅ ergeben.

Wie der Abbildung entnommen werden kann, ist bei kurzen Glühzeiten noch ein merklicher amorpher Anteil vorhanden. Die beiden Kurvenzüge gleichen sich ungefähr zu dem Zeitpunkt weitgehend an, bei dem die Anteile an α -Al₂O₃ und Rutil ihr Maximum durchlaufen. Dies läßt vermuten, daß bis dahin die Bildung des β -Al₂TiO₅ größtenteils aus noch röntgenamorphem Aluminiumoxid und Rutil stattgefunden hat und die Bildung von kristallinem α -Al₂O₃ und Rutil weitgehend als Konkurrenzreaktion abgelaufen ist. Nachdem die gesamte Probe kristallin vorliegt, muß die weitere Bildung des β -Al₂TiO₅ aus der Umsetzung der kristallinen Oxide erfolgen.

Weiterhin fällt in Abbildung 6.3 auf, daß der Kurvenverlauf für den Anteil an β -Al₂TiO₅ ab etwa 80 Gew% abflacht. Diese Veränderung in der Reaktionsgeschwindigkeit fällt ungefähr mit dem Zeitpunkt zusammen, bei dem die Probe erstmals vollständig kristallin vorliegt. Auch dieses Verhalten bestätigt die obige Vermutung, daß die Bildung des β -Al₂TiO₅ zu Beginn der Reaktion vorwiegend aus dem reaktiven amorphen Anteil der Probe stattfindet. Nachdem die gesamte Probe kristallin vorliegt, muß die weitere Bildung aus den nun kristallinen Oxiden erfolgen. Diese müssen zuerst abgebaut werden. Deshalb verläuft die weitere Zunahme an Al₂TiO₅ langsamer.

6.4.3.2 Die Bildung von mit Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanaten aus den amorphen Vorstufen bei 1300 und 1400 °C

Bereits nach der kürzesten Glühdauer von ca. 10 min zeigten die Tabletten die für das jeweilige (Cr,Al)-Titanat typische Farbe. Sie blieben auch nach langer Glühdauer relativ hart, konnten aber noch gut zerrieben werden. Die geglühten Proben waren eben und zeigten nur selten Haarrisse.

In allen noch nicht vollständig umgesetzten Proben konnte neben dem β -Titanat auch α - Al_2O_3 und Rutil nachgewiesen werden. Qualitativ zeigten alle durchgeführten Bildungskinetiken die gleichen Ergebnisse. Als typisches Beispiel sind in Abbildung 6.4 die Zusammensetzungen der Proben während der Bildung des mit 1 Atom% dotierten Aluminiumtitates bei 1300 °C dargestellt.

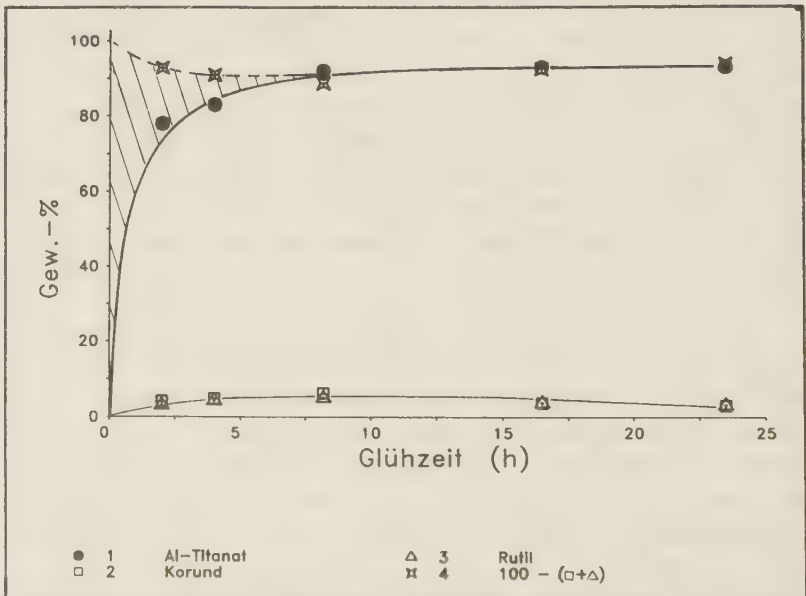


Abbildung 6.4: Die Zusammensetzung der mit 1 Atom% Cr(3+) dotierten Proben in Abhängigkeit von der Glühzeit bei einer Umsetzungstemperatur von 1300 °C.

Die Kurvenverläufe und die Interpretationsmöglichkeiten sind mit den Ergebnissen aus der Bildung des undotierten $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ vergleichbar.

In keiner Probe konnte freies Cr_2O_3 nachgewiesen werden. Vielmehr wiesen sowohl $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als auch das β -Titanat geringfügig vergrößerte d-Werte im Sinne eines Einbaus von $\text{Cr}(3+)$ ins Kristallgitter auf. Die jeweiligen d-Werte blieben für einen Dotierungsgrad über die gesamte Bildungsreaktion im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Die Vergrößerung der d-Werte mit steigendem Substitutionsgrad steht damit, entsprechend einem zunehmendem Einbau an $\text{Cr}(3+)$, ebenfalls in Einklang.

In Abbildung 6.5 werden die Ergebnisse in einer ungewöhnlichen Darstellung in Form von Säulendiagrammen gebracht. Dies hat zum einen den Grund, daß die Reaktionen bei einer Temperatur für alle Dotierungsgrade in einem ähnlichen Zeitrahmen ablaufen und die Darstellung mehrerer Kurven in einem Diagramm zu unübersichtlich würde. Zum anderen sind mit dieser Darstellungsweise unter Berücksichtigung der erzielbaren Genauigkeit der Phasenanalysen bestimmte Grundaussagen besonders deutlich erkennbar.

Bei 1300 °C (Abbildung 6.5.a) zeigt der mit 20 Atom% $\text{Cr}(3+)$ dotierte Ansatz über die gesamte Umsetzung ein mit dem undotierten Ansatz vergleichbares Verhalten. Die dazwischen liegenden Dotierungsgrade reagieren bereits zu Beginn deutlich schneller. Die beim undotierten Kopräzipitat beobachtete deutliche Verlangsamung der weiteren Reaktion ist für diese Dotierungen zwar auch zu beobachten, sie fällt allerdings lange nicht so ausgeprägt aus.

Beim Übergang zu 1400 °C (Abbildung 6.5.b) ist ein anderes Verhalten festzustellen. Hier wirkt sich der hohe Dotierungsgrad von 20 Atom% nicht mehr aus. Jede Dotierung beschleunigt die Reaktion im Verhältnis zum undotierten Produkt erheblich.

Bei beiden Reaktionstemperaturen konnten im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit alle Ansätze zu röntgenographisch phasenreinen (Cr,Al) -Titanaten umgesetzt werden.

Abbildung 6.5.a: 1300 °C

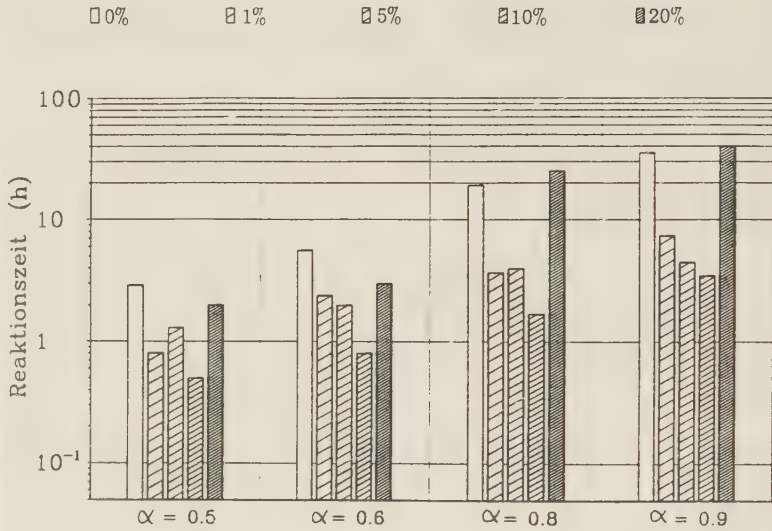


Abbildung 6.5.b: 1400 °C

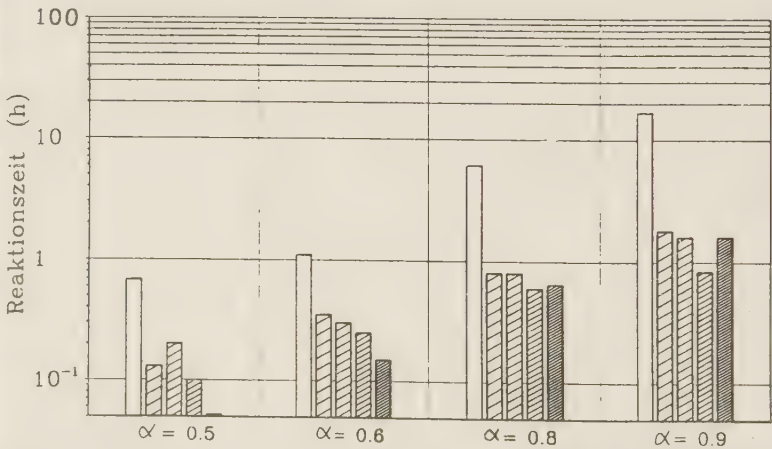


Abbildung 6.5 Die Bildungsreaktionen der mit Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanate bei 1300 (a) und bei 1400 °C (b). Aufgetragen wurden die für einige Umsetzungsgrade benötigten Zeiträume. Zur besseren Übersicht wurde für die Ordinate ein logarithmischer Maßstab gewählt.

6.4.3.3 Die Bildung von mit Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanaten aus den amorphen Vorstufen bei 1300 und 1400 °C

Bereits nach wenigen Minuten Glühzeit wiesen die Proben die für den jeweiligen Dotierungsgrad typische graue Farbe des (Al,Fe)-Titanates auf. Bei den Dotierungen mit mehr als 5 Atom% Fe(3+) nahm die Härte der Proben mit zunehmender Glühzeit ab.

Wie bei den schon besprochenen Bildungsreaktionen der mit Cr(3+) dotierten Ansätze konnte auch bei der Bildung der (Al,Fe)-Titanate bei noch nicht vollständig umgesetzten Proben stets neben dem Titanat noch α -Al₂O₃ und Rutil nachgewiesen werden. Die Kurvenverläufe und deren Interpretationen sind mit denen für die undotierten und mit Cr(3+) dotierten Proben vergleichbar. Auf eine entsprechende Abbildung kann daher verzichtet werden.

In keiner Probe konnte freies α -Fe₂O₃ oder das bei tieferen Temperaturen (Abschnitt 5.3) beobachtete Eisentitanat nachgewiesen werden. Hingegen zeigten sowohl die α -Al₂O₃-Phase als auch die (Al,Fe)-Titanat-Phase geringfügig erhöhte d-Werte im Sinne eines Einbaus von Fe(3+) ins Kristallgitter. Innerhalb eines Dotierungsgrades blieben die d-Werte über die gesamte Reaktion unverändert. Sie vergrößerten sich mit zunehmendem Dotierungsgrad der amorphen Ausgangssubstanz.

Aus den gleichen Gründen, wie sie schon bei der Behandlung der mit Cr(3+) dotierten Proben angeführt wurden, sollen die Bildungsreaktionen anhand von Säulendiagrammen näher behandelt werden.

Aus der entsprechenden Auftragung in Abbildung 6.6.a ist zu entnehmen, daß bei 1300 °C alle mit Fe(3+) dotierten Proben in jedem Reaktionsabschnitt schneller abreagieren, als das undotierte Kopräzipitat. Für die Dotierungsreihe 1 - 5 - 10 Atom% Fe(3+) ist bis zu einem Umsetzungsgrad von ca. 80% mit zunehmendem Gehalt an Fe(3+) eine reaktionshemmende Wirkung des Fremdions festzustellen. Bei noch weiter steigender Dotierung ist keine systematische Wirkung mehr zu erkennen: Die mit 20 Atom% Fe(3+) versetzte Probe reagiert über die gesamte Umsetzung als schnellste.

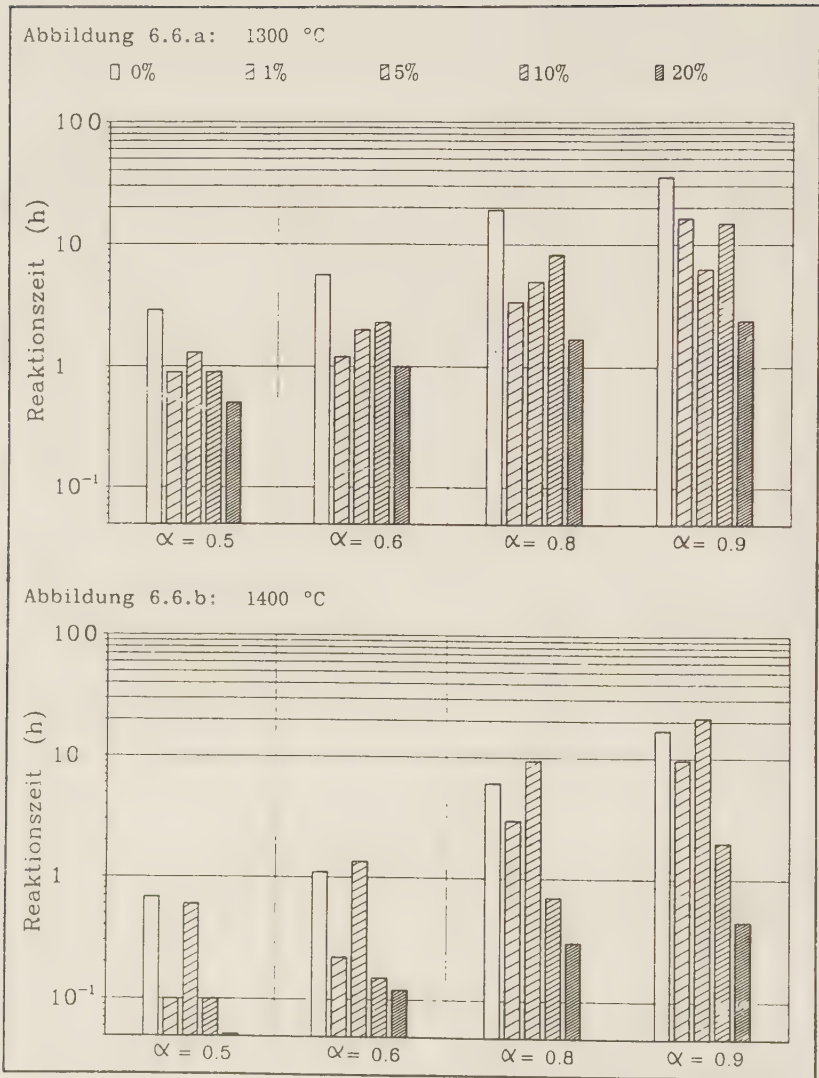


Abbildung 6.6: Die Bildungsreaktionen der mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate bei 1300 (a) und bei 1400 °C (b). Aufgetragen wurden die für einige Umsetzungsgrade benötigten Zeiträume. Zur besseren Übersicht wurde für die Ordinate ein logarithmischer Maßstab gewählt.

Beim Übergang auf 1400 °C (Abbildung 6.6.b) fällt auf, die mit 5 Atom% Fe(3+) dotierte Probe von Reaktionsbeginn an langsamer abreagiert als das undotierte Kopräzipitat. Die anderen Dotierungsgrade reagieren wesentlich schneller als dieses. Wie schon bei der Temperaturstufe 1300 °C reagiert der Ansatz mit 20 Atom% Fe(3+) am schnellsten.

Bis auf die Dotierung mit 5 Atom% Fe(3+) tritt bei allen Dotierungsgraden bei der Temperaturerhöhung von 1300 auf 1400 °C eine merkliche Reaktionsbeschleunigung, vor allem bei den höheren Umsetzungsgraden, ein.

Die angesetzten Dotierungen konnten zum phasenreinen β -(Al,Fe)-Titanat umgesetzt werden.

6.4.3.4 Die Bildung von mit Co(3+) dotierten Aluminiumtitanaten aus den amorphen Vorstufen zwischen 1300 und 1400 °C

Alle Ansätze zeigten bereits nach der kürzesten Glühzeit die für die (Al,Co)-Titanate typische Braunfärbung.

Bei den mit 10 und 20 Atom% Cobalt dotierten Proben konnte stets neben den üblichen Phasen β -(Al,Co)-Titanat, α -Al₂O₃ und Rutil noch CoAl₂O₄ nachgewiesen werden. Diese Proben wiesen auch mit dem Auge sichtbare blaue Punkte in der braunen Titanatmatrix auf. Von diesen Ansätzen konnte auch nach langer Temperaturzeit kein phasenreines β -Titanat erhalten werden. Sie bleiben daher bei den nachfolgenden Betrachtungen unberücksichtigt.

In den mit 0.9, 2.7 und 4.5 Atom% Co(3+) dotierten Proben konnte, bei noch nicht vollständigem Umsatz, stets neben dem β -Aluminiumtitanat noch α -Al₂O₃ und Rutil nachgewiesen werden. Der Anteil der einfachen Oxide in Abhängigkeit von der Glühzeit zeigt je-

doch keinen so eindeutigen Verlauf, wie dies bei der Dotierung mit Cr(3+) und Fe(3+) bzw. beim undotierten Ansatz der Fall war. Die entsprechenden Kurvenverläufe und die bereits erklärte Differenzkurve '100 Gew% - Gew%(α -Al₂O₃) - Gew%(Rutil)' sind in Abbildung 6.7 zu sehen. Für α -Al₂O₃ und Rutil errechneten sich die theoretischen d-Werte. Die d-Werte der (Al,Co)-Titanate wuchsen mit steigendem Dotierungsgrad, blieben aber im Zuge der Reaktion konstant.

Aus den gleichen Gründen wie bei den schon besprochenen Bildungsreaktionen erschien eine Übersicht mit 'Umsetzungsgrad-t^{1/2}' Kurven unübersichtlich. Es wurde daher wieder der Weg über Säulendiagramme gewählt. Die Bildungsreaktionen wurden nur bis zu

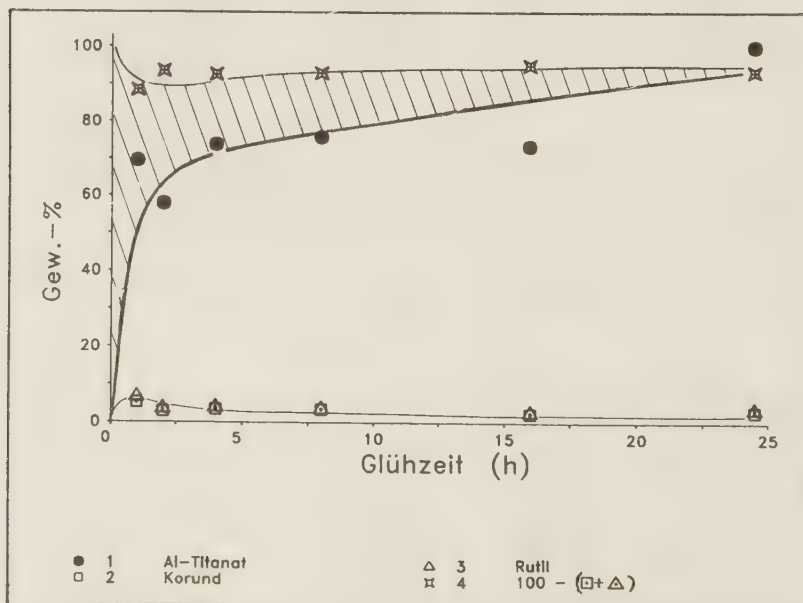


Abbildung 6.7: Die Zusammensetzung der mit 0.9 Atom% Cobalt dotierten Probe in Abhängigkeit von der Glühzeit t bei einer Umsetzungstemperatur von 1400 °C. Die Bedeutung der gestrichelten Kurve ist im Text näher erläutert.

Abbildung 6.8.a : 1300 °C

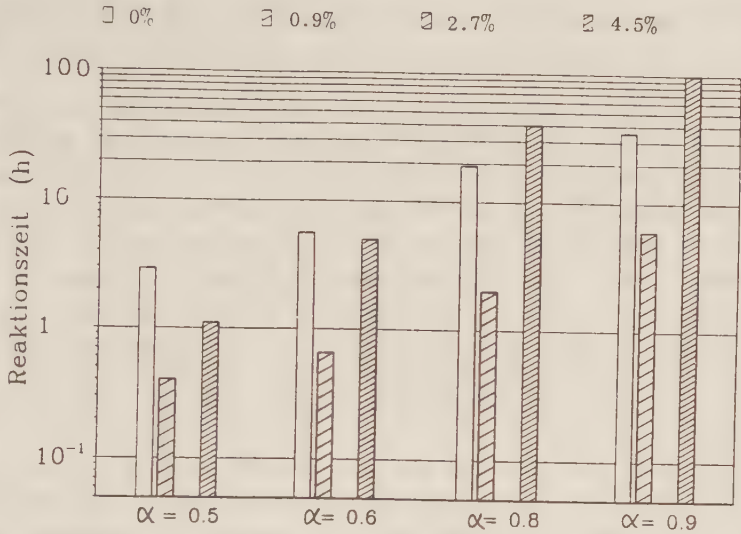


Abbildung 6.8.b : 1400 °C

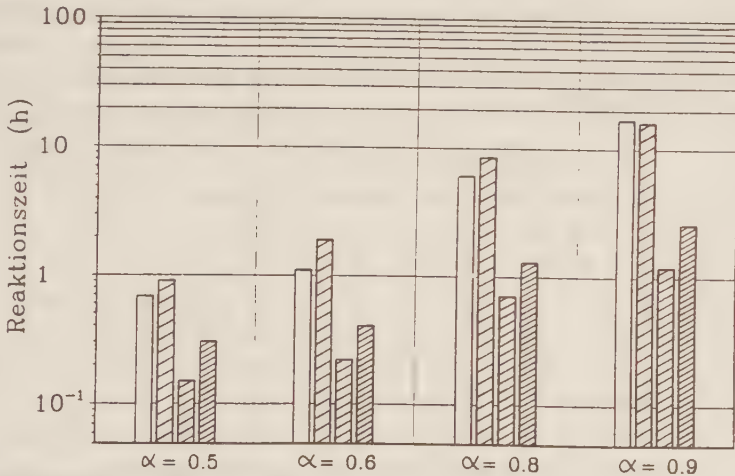


Abbildung 6.8: Die Bildungsreaktionen der mit Co(3+) dotierten Aluminiumtitanate bei 1300 (a) und bei 1400 °C (b). Aufgetragen wurden die für einige Umsetzungsgrade benötigten Zeiträume. Zur besseren Übersicht wurde für die Ordinate ein logarithmischer Maßstab gewählt.

einem maximalen Gehalt von 4.5 Atom% Co(3+) quantitativ verfolgt. Höhere Dotierungsgrade führten nicht zu phasenreinen Produkten.

Wie in Abbildung 6.8a zu sehen, beschleunigt bei 1300°C ein geringer Anteil an Co(2+) (0.9 Atom-%) die Bildung des β -Titanates am wirksamsten, allerdings nur bis zu einem Umsetzungsgrad von etwa $\alpha = 0.9$. Für die Umsetzung der verbliebenen 10% benötigt diese Probe jedoch einen sehr langen Zeitraum von ca. 150 h (in Abb. 6.8 nicht dargestellt). Die mit 4.5 Atom-% Co(2+) dotierte Probe zeigt nur bei geringen Umsetzungsgraden eine im Vergleich zum undotierten Ansatz merkbare Reaktionsbeschleunigung.

Diese Hemmungen sind offensichtlich bei 1400 °C überwunden (Abbildung 6.8.b). Die höher dotierten Ansätze reagieren in jeder Phase schneller als das undotierte Kopräzipitat, wobei sich andeutet, daß mit steigender Dotierung eine gewisse Reaktionsverlangsamung, speziell gegen Ende der Umsetzung, einhergeht. Weiterhin fällt auf, daß die mit 0.9 Atom% dotierte Probe einerseits im Vergleich zu den anderen Ansätzen sehr langsam abreagiert und andererseits sogar langsamer als bei 1300 °C. Die wiederum in dieser Abbildung nicht festgehaltene Zeitspanne bis zur vollständigen Umsetzung verkürzt sich für 1400 °C allerdings auf ca. 30h.

Die Ansätze mit maximal 4.5 Atom% Cobalt konnten zu phasenreinen (Al,Co)-Titanaten umgesetzt werden.

6.5 Diskussion

Freudenberg und Mocellin (65) führten ähnliche Untersuchungen zur Bildung von β -Aluminiumtitanat, allerdings ausgehend von den Oxiden, zwischen 1302 und 1362 °C durch. Auch sie beobachteten eine deutliche Verlangsamung der Reaktion. Diese trat ab einem Reaktionsgrad von $\alpha \approx 0.62 - 0.67$, unabhängig von der

Temperatur, ein. Sie führten ihre Ergebnisse auf die folgende Modellvorstellung zurück.

- Im ersten Teil der Reaktion ($\alpha \leq 0.62 - 0.67$) soll neben der Keimbildung vor allem das Keimwachstum der reaktionsbestimmende Schritt sein. Dabei sollen sich in der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und Rutil-Matrix β -Aluminiumtitanat-Bezirke unter teilweisem Einschluß dieser Oxide bilden. Der schnelle Reaktionsabschnitt soll dann beendet sein, wenn das gesamte Volumen der Probe von diesem Gemenge ($\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ mit isoliertem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Rutil) eingenommen wird.
- Der zweite, langsamere Teil der Reaktion soll durch die Diffusion der einfachen Oxide und die daran anschließende Abreaktion zu $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ bestimmt sein.

Auf die Ursachen der Gemengebildung, die die schnelle Reaktion im ersten Abschnitt beendet, wird in der zitierten Arbeit nicht eingegangen. Prinzipiell könnten hierfür zwei Gründe angeführt werden.

- Erstens könnte der Einschluß der einfachen Oxide mit einer gewissen Inhomogenität der Startmischung erklärt werden. Eine ungenügende Durchmischung der Oxide führt nicht überall zu einer hinreichend feinen Verteilung der Oxide. Diese inhomogenen Bezirke werden dann im Laufe der Reaktion eingeschlossen.
- Zum anderen wiesen die Ausgangsoxide in der zitierten Arbeit nach Angabe der Autoren gewisse Verunreinigungen auf. Für den Fall, daß $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ für die Verunreinigungen eine geringere Löslichkeit besitzt, als die einfachen Oxide, ist die Bildung der Einschlüsse ebenfalls erklärbar. Während der Reaktion sammeln sich die Verunreinigungen im noch nicht abreagierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und/oder Rutil. Bei fortschreitender Umsetzung wird die Abreaktion der restlichen, verunreinigten, Bezirke zum $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ wegen der dabei notwendigen Entmischung immer mehr erschwert.

In Abbildung 6.9 sind für 1300 °C (Werte aus den eigenen Untersuchungen) und 1302 °C (Werte entnommen aus der

Arbeit von Freudenberg und Mocellin) die gemessenen Umsatzgrade für die Bildung des reinen β - Al_2TiO_5 gegen die Glühdauer aufgetragen. Die anfängliche (bis $\alpha \leq 0.60$) Umsetzung verläuft vergleichbar schnell. Ob bei den eigenen Versuchen eine Induktionsperiode oder eine sehr langsame Anlaufphase vorliegt, wie dies bei der aus der Literatur entnommenen Zeit-Umsatz-Kurve angedeutet ist, muß offen bleiben. Nach dem Erreichen eines Reaktionsgrades von etwa 67% werden die Unterschiede markant. Nach der Literatur kommt die Reaktion hier praktisch zum Stillstand, in den eigenen Versuchen war eindeutig ein weiterer Reaktionsfortschritt bis zu einem Reaktionsgrad von etwa 90% feststellbar.

Die in der eigenen Arbeit gewählte Darstellungsweise der Ausgangskomponenten durch Kopräzipitation wirkt sich also deutlich

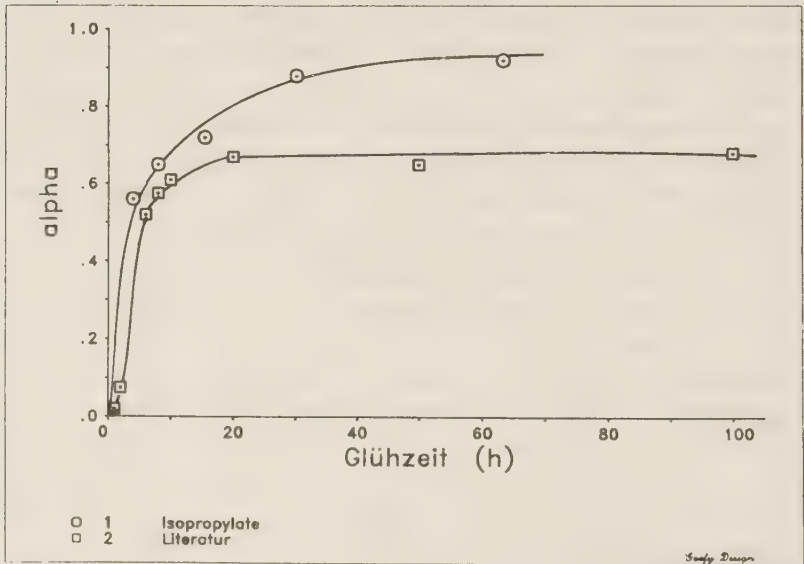


Abbildung 6.9: Gegenüberstellung der Umsatzgrade für die Bildung des reinen β -Aluminiumtitanates bei 1300°C (eigene Messungen) und bei 1302°C (65).

auf die Aluminiumtitanat - Bildung aus. Unterstellt man, daß die Deutung von Freudenberg und Mocellin für die Verzögerung eines weiteren Reaktionsfortschrittes nach Erreichen eines Reaktionsgrades von ca. 67% korrekt ist, kann man den Unterschied am eigenen Präparat auf die besondere Herstellungsweise des Eduktgemisches aus den Isopropylaten zurückführen. Diese Herstellungsweise führt offensichtlich zu einer gegenüber dem einfachen Verreiben der Oxide feineren Verteilung der Komponenten. Wegen der weitgehend homogenen Verteilung entstehen offensichtlich kleinere eingeschlossene Bezirke aus noch nicht umgesetzten Oxid, die dann im Laufe der Reaktion schneller aufgelöst werden.

Freudenberg und Mocellin fanden beim Übergang von 1302°C auf 1362°C keine nennenswerte Verschiebung des Übergangs in den langsamen Reaktionsteil. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen war die Verlangsamung der Reaktion bei 1400°C erst bei einem noch höheren Reaktionsgrad als bei 1300°C festzustellen. Die Blockierung der weiteren Reaktion setzt bei Freudenberg und Mocellin also nicht nur wesentlich früher ein, sondern wird auch durch die Temperaturerhöhung um 60° kaum beeinflußt. Im Gegensatz dazu nimmt die Umsetzung bei den eigenen Messungen bei Temperaturerhöhung weiterhin zu. Die verbliebenen nicht umgesetzten Oxide werden hier also weiter aufgelöst.

Durch ein feineres Ausgangsprodukt kann die Oberflächendiffusion zu höheren Umsetzungsgraden führen. Wenn dann an Stelle der Oberflächendiffusion für die weitere Umsetzung die Volumendiffusion treten muß, sollten die Produktschichten, durch welche die Reaktanten diffundieren müssen, deutlich dünner sein, als bei einem größeren Produkt.

Bei der Dotierung mit 1 Atom% Fremddion ist einerseits im Vergleich zum undotierten Ansatz ein deutlich anderes Verhalten festzustellen, andererseits sind jedoch die Unterschiede zwischen den

einzelnen Fremdionen nur geringfügig. Wesentlich scheint hier also nicht die Art des Ions, sondern überhaupt die Tatsache zu sein, daß in das System Verunreinigungen eingebracht wurden.

Die Dotierung mit 1 Atom% Cr(3+), Fe(3+) oder Co(3+) führt sowohl bei 1300 als auch bei 1400 °C (mit Ausnahme der Dotierung 1 Atom% Co(3+)) zu einer wesentlich höheren Anfangsgeschwindigkeit (Tabelle 6.4). Eine deutliche Hemmung der weiteren Umsetzungsgeschwindigkeit ist erst oberhalb $\alpha \approx 0.9$ zu beobachten.

Tabelle 6.4: Zusammenstellung der für die mit 1 Atom% Fremdion dotierten Proben benötigten Zeiträume, die bis zum Umsatz von 60 bzw. 80 % benötigt werden.

Dotierung	1300 °C		1400 °C	
	$t_{\alpha=0.6}$	$t_{\alpha=0.8}$	$t_{\alpha=0.6}$	$t_{\alpha=0.8}$
keine	5,56	19,13	1,1	4,5
1% Cr ³⁺	2,4	3,7	0,25	0,8
1% Fe ³⁺	1,2	3,4	0,22	2,97
0,9% Co ³⁺	0,65	2,0	0,25	0,8

Das beobachtete Verhalten wäre mit der Vorstellung vereinbar, daß die Fremdionen als Keimbildungszentren wirken und die heterogene Keimbildung insgesamt erleichtern. Die so entstehenden vielen Keime wachsen gleichzeitig, bis wiederum das gesamte Probenvolumen von den, im Vergleich zum reinen β -Al₂TiO₂ kleineren, Aluminiumtitanatbezirken eingenommen wird. Da eine größere Anzahl an Keimen wächst, verläuft die Reaktion makroskopisch schneller als beim reinen Aluminiumtitanat. Auf Grund der weitgehend homogenen Vermischung wird ein geringerer Anteil der beiden

Ausgangsverbindungen eingeschlossen. Dies führt zum einen zu einer kleineren Teilchengröße (destabilisierende Wirkung) der eingeschlossenen Bezirke und zum anderen zu kürzeren Diffusionswegen als beim reinen Aluminiumtitanat. Dies äußert sich in der weiteren, diffusionskontrollierten Reaktion darin, daß die dotierten Proben früher vollständig umgesetzt sind als der undotierte Ansatz (s.a. Tabelle 6.5).

Tabelle 6.5: Benötigter Zeitraum bis zur röntgenographisch meßbaren vollständigen Umsetzung der mit 1 Atom% dotierten Proben bei 1300 und bei 1400 °C.

Dotierung	Benötigter Zeitraum zur vollständigen Umsetzung	
	1300 °C (h)	1400 °C (h)
keine	190	40 - 50
1% Cr ³⁺	50	8
1% Fe ³⁺	80	40 - 50
0.9% Co ³⁺	135	30 - 50

Bei den höheren Dotierungsgraden ist zwischen den einzelnen Fremdionen eine unterschiedliche Wirkung auf die Bildungsgeschwindigkeit festzustellen.

Dotierung mit Cr(3+)

Steigender Anteil an Cr(3+) bewirkt im wesentlichen eine Beschleunigung der gesamten Reaktion bis zur vollständigen Umsetzung. Für die untersuchten Reaktionsgrade durchläuft die Beschleunigung bei 10 Atom% Dotierung ein Maximum. Die langsamere Reaktion des mit 20 Atom% Cr(3+) dotierten Ansatzes ist unter Umständen darauf zurückzuführen, daß dieser Substitutionsgrad bereits die Grenze der Löslichkeit für Cr(3+) überschritten hat (s.a. Abschnitt 7.1.3).

Dotierung mit Fe(3+)

Bei der Dotierung mit Fe(3+) ist nur bei 1400 °C eine parallel zum Dotierungsgrad beschleunigende Wirkung festzustellen. Bei 1300 °C ist keine systematische Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dotierungsgrad zu erkennen.

Dotierung mit Co(3+)

Ein interner Vergleich ist hier nur schlecht möglich, da auf Grund der geringen Löslichkeit von Co(3+) im Aluminiumtitanat-Gitter nur wenige Substitutionsgrade untersucht werden konnten. Die insgesamt langsame Umsetzung der Probe mit 4.5 Atom% Co(3+) im Vergleich zu den geringer dotierten Proben ist, ähnlich der Dotierung mit Cr(3+), unter Umständen darauf zurückzuführen, daß die Löslichkeitsgrenze für Co(3+) bereits erreicht ist. Für die untersuchten Substitutionsgrade ist für 2.7 Atom% ein Maximum in der Umsetzungsgeschwindigkeit festzustellen.

Bei der Dotierung mit Cobaltionen muß im Zuge der Umsetzung die Oxidation der ursprünglich eingesetzten Co(2+)-Ionen erfolgen. Die Auswirkungen dieses Schrittes auf die Reaktionsgeschwindigkeit konnten im Rahmen dieser Untersuchungen nicht näher behandelt werden.

Zur Abhängigkeit von Brenndichte und Dotierungsion/-grad

Die Anwesenheit von Fremdionen führt, mit Ausnahme der Dotierung 0.9 Atom% Co(3+)/1300 °C, in allen Fällen zu einer, im Vergleich zum undotierten Kopräzipitat erhöhten relativen Brenndichte.

Die festgestellten Erhöhungen stehen allerdings in keinem erkennbaren Zusammenhang mit Dotierungsion oder Dotierungsgrad. Zudem scheinen die Brenndichten keinen systematischen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeiten der Aluminiumtitanate zu nehmen. Da die maximale Dichtezunahme bereits nach kurzer Glühzeit abgeschlossen ist, wäre zu vermuten, daß eine höhere Dichte die nachfolgende Reaktion beschleunigen sollte. Diese Korrelation konnte aber nicht beobachtet werden. So reagierte z.B. die Probe mit 0.9 Atom% Co(3+) bei 1300 °C über die gesamte Umsetzung schneller ab, als das undotierte Kopräzipitat, obwohl sie eine wesentlich geringere Brenndichte aufwies. Andererseits reagierte wiederum die Probe mit 5 Atom% Fe(3+) trotz ihrer deutlich höheren Brenndichte über den gesamten Bereich langsamer als das undotierte Kopräzipitat.

7 Charakterisierung der hochgeglühten Proben der Zusammensetzung $\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{TiO}_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$)

7.1 Die Mischungsreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$

7.1.1 Einführung

Eine systematische Untersuchung der Phasenbeziehungen des Systems $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 2$) ist in der Literatur nicht zu finden. Lediglich in einer allgemeinen Untersuchung des gesamten Dreistoffsystems (47) bei 1450 und 1600 °C wurden einige Proben der hier betrachteten Zusammensetzung $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$ (mit $x = 0.4, 1.0, 1.58$ und 1.94) mit untersucht. Dabei wurde nur für die Probe mit $x = 0.4$ ($\hat{=}$ 20% Dotierung: $\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{TiO}_5$) das Vorhandensein einer Aluminiumtitanatstruktur festgestellt. Bei allen weiteren untersuchten Zusammensetzungen wurde über die Entstehung neuer Phasen berichtet. Insgesamt erhält man aus dieser Literaturstelle nur einen groben Überblick über das System.

In eigenen Versuchen wurde daher das ternäre Oxid-System der speziellen Zusammensetzung $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$ eingehender charakterisiert.

Mit dem Einbau von $\text{Cr}(3+)$ ins Aluminiumtitanatgitter veränderten sich dessen Gitterkonstanten. Es wurde nachgeprüft, inwieweit die Vegard'sche Regel Anwendung finden kann.

Gefüge und Verteilung der Korngrößen wurden mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen charakterisiert.

7.1.2 Die Phasenbeziehungen in der Mischungsreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$

7.1.2.1 Versuchsdurchführung

Zusätzlich zu den bereits verwendeten Dotierungsgraden 1, 5, 10 und 20 Atom% $\text{Cr}(3+)$ wurden noch weitere Vertreter der

Mischungsreihe und zwar die Dotierungsgrade 25, 30, 40, 55, 70, 85 und 97 Atom-% Cr(3+) hergestellt. Die Fällung der Niederschläge und deren Weiterverarbeitung zu den amorphen Ausgangssubstanzen erfolgte entsprechend den Ausführungen in Kapitel 4.1.2. Eine Charakterisierung dieser so erhaltenen Ausgangssubstanzen ist im Anhang 1 zusammengestellt.

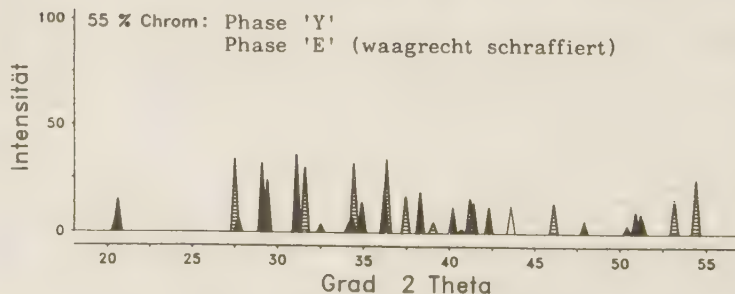
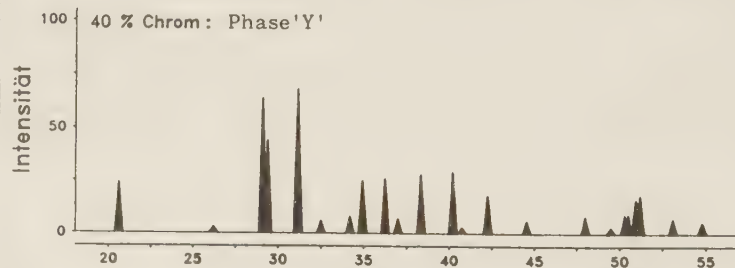
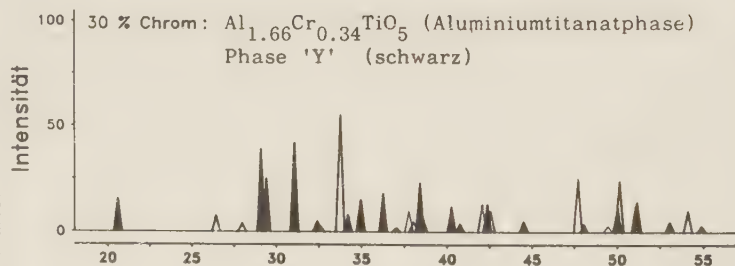
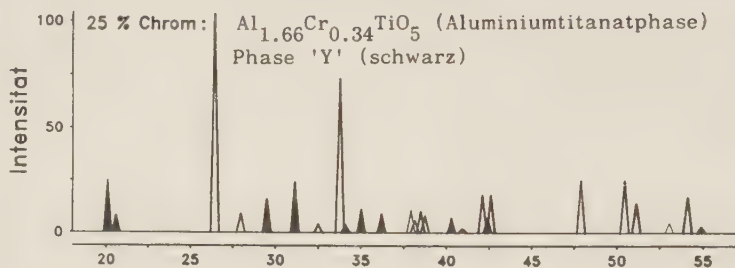
Von jeder Ausgangssubstanz wurden aus je 0.300 ± 0.001 g Tabletten gepreßt (Abschnitt 4.1.2) und diese bei 1420°C 16h lang geglüht. Anschließend wurden die Phasenzusammensetzungen qualitativ aus den Röntgenbeugungsaufnahmen bestimmt.

7.1.2.2 Ergebnisse

Bis zu einem Cr(3+)-Gehalt von 20 Atom-% sind die amorphen Ausgangssubstanzen grün gefärbt, bei mehr als 40 Atom% Cr(3+) braun. Die dazwischen liegenden Dotierungsgrade weisen eine Mischfärbung zwischen grün und braun auf. Bei allen Ansätzen ist nach dem Glühen bei 1420°C eine merkliche Intensivierung des ursprünglichen Farbtones festzustellen. Die mechanische Festigkeit der amorphen Ausgangssubstanzen verringert sich mit steigendem Anteil an Cr(3+). Nach dem Glühen sind diese Unterschiede verschwunden.

In Abbildung 7.1 sind die aus der Mischungsreihe ermittelten Phasenzusammensetzungen in Abhängigkeit vom Gehalt an Cr(3+) dargestellt. Die Charakterisierung der einzelnen Phasen erfolgte durch Vergleich der Netzebenenabstände und Intensitäten mit den entsprechenden Angaben aus der ASTM-Kartei. Die eigenen Ergebnisse sind in Tabelle 7.1a-d den Literaturdaten gegenübergestellt.

Die von Hamelin bei 1450°C gefundenen möglichen Phasen konnten prinzipiell auch bei den eigenen Untersuchungen festgestellt werden. Es ergaben sich jedoch Unterschiede bei den Existenzbereichen der einzelnen Phasen.



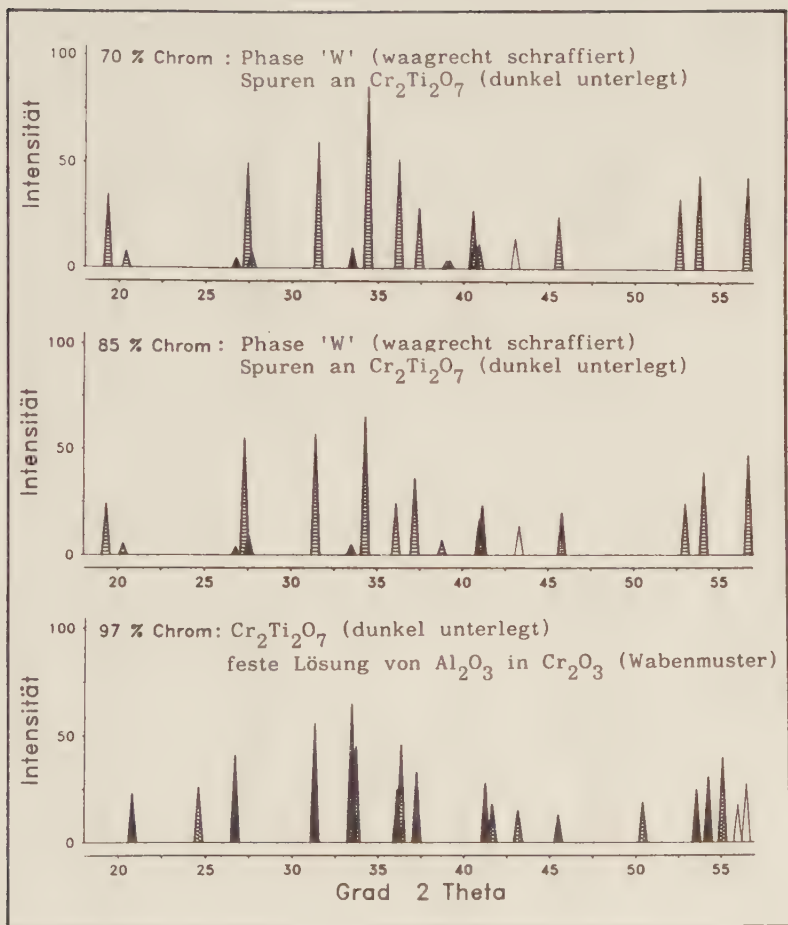


Abbildung 7.1: Die Röntgenbeugungsaufnahmen der im Text näher beschriebenen Vertreter der Mischungsreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$. Die Zuordnung der Reflexe zu einzelnen Phasen ist in den Aufnahmen vermerkt.

Tabelle 7.1: Die Reflexlagen der in der Mischungsreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$ auftretenden Phasen im Vergleich mit den Literaturwerten

a) Phase 'Y':		beobachtet	Hamelin(47)	
	d(pm)	I/I _{max}	d(pm)	I/I _{max}
	431	33	-	
	-		364	w
	306	94	308	s
	303	64	303	m
	286	100	287	s
	262	12	-	
	257	35	-	
	248	36	248	s
	235	42	234	s
	224	22	223	m
	221	2	-	
	214	24	212	m
	190	9	189	m

b) Phase 'W':		beobachtet	Hamelin(47) (ASTM 12-138)	
	d(pm)	I/I _{max}	d(pm)	I/I _{max}
	460	40	462	80
	435	9	438	30
	325	57	325	80
	285	60	284	70
	260	100	260	100
	247	62	247	50
	240	34	241	50
	230	5	230	30
	219	33	218	70
	207	19	-	
	197	30	197	50
	172	40	-	
	169	58	169	50
	161	58	161	80

c) Phase E : $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

beobachtet		ASTM (12-105)	
d(pm)	I/I _{max}	d(pm)	I/I _{max}
427	30	427	30
333	70	335	100
286	90	286	100
268	100	269	100
249	40	249	100
241	50	242	60
219	50	218	60
199	22	199	30
171	25	170	60
168	38	168	60

d) Feste Lösung von Al_2O_3 in Cr_2O_3

beobachtet		ASTM 6-0504 (Cr_2O_3)	
d(pm)	I/I _{max}	d(pm)	I/I _{max}
361	65	363	74
265	98	267	100
247	100	248	96
-		226	12
217	35	218	38
210	25	205	9
181	35	181	39
167	90	167	90

Im einzelnen wurden in der Mischungsreihe die folgenden Phasen beobachtet:

- Bis zu einem Substitutionsgrad von ca. 17 Atom% Cr(3+) ($x = 0.34$) liegt phasenreines $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$ mit der Struktur des β -Aluminiumtitanates vor (die Abgrenzung konnte aus den Ergebnissen des nachfolgenden Abschnittes vorgenommen werden).

- Bei einem höheren Gehalt an Cr(3+) ist eine Entmischung des Systems in das mit 17 Atom% Cr(3+) dotierte Aluminiumtitanat und in eine Cr(3+)-reiche weitere Phase zu beobachten, Deren Reflexlagen und Intensitäten stimmen mit den von Hamelin für die 'Phase Y' angegebenen Daten überein (Tabelle 7.1.a und Abbildung 7.1). Ab der Probe mit einem Gehalt von 40 Atom% Cr(3+) ist die Aluminiumtitanat-Phase nicht mehr zu sehen, bei dieser Probe liegt vielmehr die Phase Y beinahe phasenrein vor.

Hamelin vermutete für die Phase 'Y' die Zusammensetzung ' $\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{TiO}_5$ '. Sie konnte die Reflexe nicht indizieren. Aus der Analyse von Chrom und Aluminium in der Probe mit 40 Atom% Cr(3+) (praktisch phasenreine 'Phase Y') ergibt sich die Bruttoformel ' $\text{Al}_{1.18}\text{Cr}_{0.82}\text{TiO}_5$ '. Die d-Werte verändern sich in dem Zusammensetzungsbereich, in dem die Phase 'Y' im Gemisch nachzuweisen war, nur geringfügig. Dies läßt auf eine Verbindung mit nur geringer Phasenbreite schließen. Die Reflexe konnten unter Annahme eines monoklinen Kristallsystems indiziert werden. Die Verfeinerung der Gitterparameter führte zu den untenstehenden Werten und ergab eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Reflexlagen:

a	=	640.37 (30) pm	α	=	90.0	Grad
b	=	971.00 (57) pm	β	=	90.68 (4)	Grad
c	=	960.67 (19) pm	γ	=	90.0	Grad

Die indizierten Reflexe sowie die berechneten Reflexlagen sind im Anhang 6 zusammengestellt.

Bei der Probe mit dem nächsthöheren Gehalt an Cr(3+) ist wiederum eine Entmischung in die 'Phase Y' sowie eine neue

Phase festzustellen. Bei den Proben mit einem noch höheren Gehalt an Cr(3+) scheint die 'Phase Y' nicht mehr aufzutreten.

- Die Lagen und Intensitäten der Reflexe der bei der Probe mit 55 Atom% Cr(3+) neu auftretenden Phase stimmen mit den von Hamelin angegebenen Daten gut überein. Bei den Proben mit 70 und 85 Atom% Cr(3+) liegt diese neue Phase praktisch phasenrein vor. Die d-Werte nehmen mit dem Gehalt an Cr(3+) der Probe zu. Dies ist so zu deuten, daß diese Phase 'W' eine gewisse Phasenbreite aufweist. Bei den Proben mit 70 und 85 Atom% Cr(3+) ist außerdem noch ein geringfügiger Anteil an $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ festzustellen. Dies wäre damit erklärbar, daß während des Glühens eine geringe Menge an Cr_2O_3 verdampft ist und überschüssiges TiO_2 zur Bildung dieser titanreichen Phase vorhanden ist.

Nach Hamelin soll die Phase 'W' die Zusammensetzung ' $\text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ mit wenig Al_2O_3 ' besitzen und keine weitere Löslichkeit für Al(3+) aufweisen. Ihre Struktur ist unbekannt. Dieser Befund ist allerdings nicht in Übereinstimmung mit den eigenen Versuchen. Hamelin fand bei einer Probe mit 79 Atom% Cr(3+) neben der Phase 'W' und einem geringen Anteil einer festen Lösung aus $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ einen beträchtlichen Anteil der titanreichen Phase $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Diese Unstimmigkeit zu den eigenen Befunden wäre unter der Annahme zu erklären, daß die Eduktmischung aus den bereits als Oxiden eingesetzten Komponenten vor allem in bezug auf das bei dieser Zusammensetzung nur noch in geringem Ausmaß vorhandene Al(3+) nicht ganz homogen vorlag. Damit wären an Al(3+) verarmte Bezirke möglich, in denen dann die sonst nur für einen sehr kleinen Gesamtgehalt an Al(3+) typische Entmischung in $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ stattfindet. Für diese Überlegungen spräche auch die nur sehr kurze Glühzeit bei Hamelin von 10 min.

- Bei der am höchsten dotierten Probe mit 94 Atom% Cr(3+) war die Phase 'W' nicht mehr festzustellen (Abbildung 7.1). Vielmehr konnte, wieder in Übereinstimmung mit den Befunden Hamelins, eine Entmischung von Ti(4+) und Al(3+) in $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und in die feste Lösung $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ beobachtet werden.

7.1.3 Korrelation zwischen der Größe der Gitterkonstanten der mit Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanate und deren Dotierungsgrad

Bis zum eingewogenen Dotierungsgrad von 30 Atom% Cr(3+) war in den hochgeglühten Proben die Aluminiumtitanatphase nachzuweisen. In Abbildung 7.2 sind die über Guinier-Filmaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Cr(3+)-Gehalt aufgetragen. Aus diesen Auftragungen ist zu entnehmen, daß die Gitterkonstante c unabhängig vom Cr(3+)-Gehalt einen Wert von 964.0 pm annimmt. Die beiden anderen Gitterkonstanten können bis zu einem Gesamtgehalt von etwas weniger als 20 Atom% Cr(3+) ausgezeichnet mit dem jeweiligen Dotierungsgrad in der Form

$$GK = S \cdot \text{Dotierungsgrad (Atom\%)} + T$$

linear korreliert werden. Die Größe der Parameter für die einzelnen Gitterkonstanten und zur Vervollständigung auch für das Elementarzellenvolumen sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt.

Tabelle 7.2: Koeffizienten der Ausgleichsgeraden für die lineare Abhängigkeit zwischen Dotierungsgrad und Gitterkonstanten bei der Dotierung mit Cr(3+). Die Beziehung gilt nur im Einphasenbereich.

S = Steigung, **T** = Achsenabschnitt

Gitterkonstante (pm)	Steigung (pm/Atom%)	Achsenabschnitt (pm)	Korrelationsk. r
a	0.221	359.2	0.99947
b	0.190	943.0	0.98750
c	0.0	964.0	---
V	$0.29 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\%$	$326.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	0.9937

Für höhere Dotierungsgrade als 20 Atom% Cr(3+) gilt die oben gefundene Beziehung nicht mehr. Dies ist mit den Ergebnissen aus

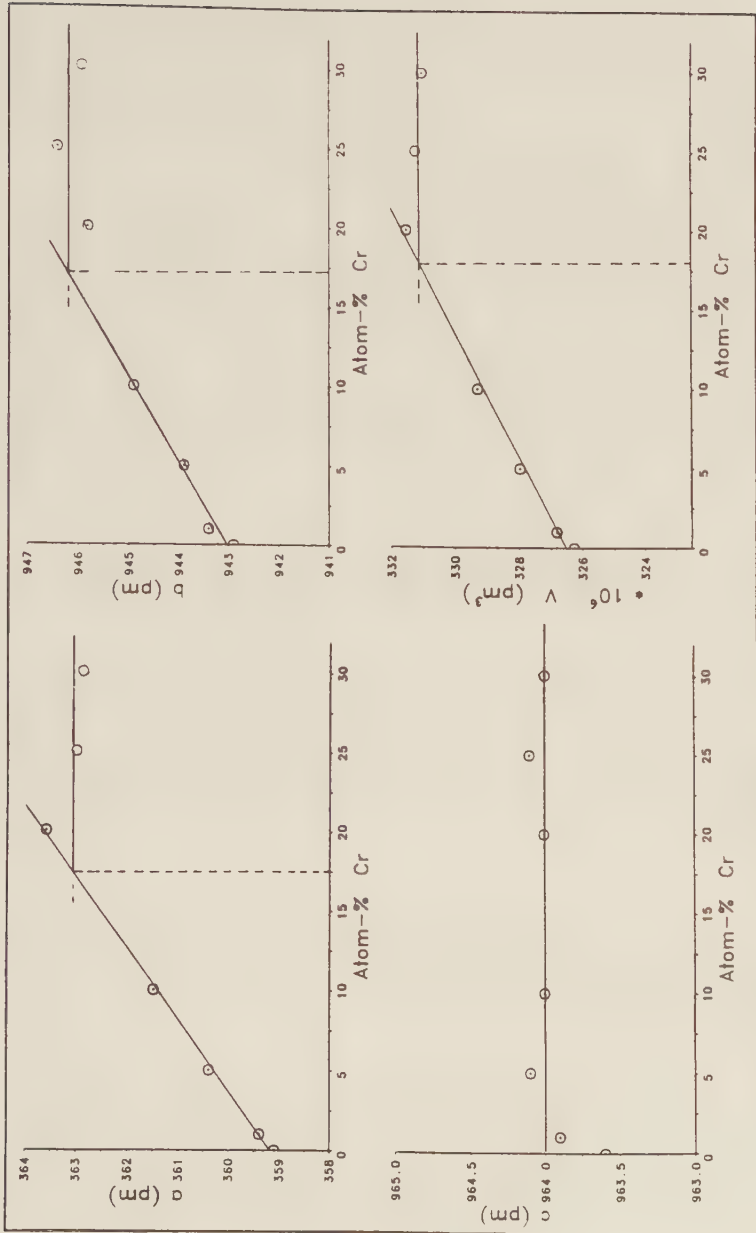


Abbildung 7.2: Abhängigkeit der Gitterkonstanten und des Elementarzellenvolumens vom Dotierungsgrad der eingesetzten Probe. Die Steigungen und Achsenabschnitte für die einzelnen Gitterkonstanten sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt.

dem vorangegangenen Abschnitt so zu erklären, daß die Aluminiumtitanatstruktur eine begrenzte Löslichkeit für Cr(3+) aufweist. Bei einem höheren Angebot an Cr(3+) findet dann die beobachtete Entmischung in die Cr(3+)-reiche Phase 'Y' und in die Aluminiumtitanatphase mit maximalem Gehalt an Cr(3+) statt.

Extrapoliert man die sich für die einzelnen Gitterkonstanten andeutenden Plateauwerte, wie dies in Abbildung 7.2 durchgeführt wurde, so ergibt sich für die maximale Verträglichkeit von Cr(3+) für die Aluminiumtitanatstruktur ein Gehalt von ca. 17 Atom% Cr(3+). Dies erschien zuerst verwunderlich, denn die mit 20 Atom% Cr(3+) dotierte Probe konnte nach der Guinier-Filmaufnahme als phasenreines $\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{TiO}_5$ angesehen werden. Die durch die Extrapolationen ermittelte Löslichkeitsgrenze konnte allerdings bei der Auswertung einer Zählrohraufnahme mit Guinier-Geometrie einer Probe mit 20 Atom% Cr(3+) (Abschnitt 9.3) bestätigt werden. Nach der Glättung des Rauschpegels konnten bei dieser Aufnahme die intensivsten Reflexe der Cr(3+)-reichen Phase 'Y' nachgewiesen werden. Diese waren zuvor im Rauschen untergegangen.

In Abbildung 7.2 ist festzustellen, daß die Gitterkonstanten der mit 20 Atom% Cr(3+) dotierten Probe größer sind, als die Gitterkonstanten bei Erreichen der Löslichkeitsgrenze. Dieses Verhalten ist häufig anzutreffen und kann mit einer Übersättigung erklärt werden.

Eine Charakterisierung des Gefüges der hochgeglühten Proben erfolgt am Ende dieses Kapitels zusammen mit den Proben der anderen Dotierungen.

7.2 Die Mischungsreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_5$

7.2.1 Allgemeine Charakterisierung

Die amorphen Ausgangssubstanzen wiesen mit steigendem Gehalt an $\text{Fe}(3+)$ eine zunehmende Brauntönung auf. Dies ist dem bei der Kopräzipitation gebildeten $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zuzuschreiben. Beim Tempern oberhalb ca. 1300 °C konnte ein Farbumschlag von Braun nach Grau bereits nach der kürzesten gemessenen Glühzeit von 10 min festgestellt werden.

Die mechanische Festigkeit der geglühten Tabletten sank mit steigendem Dotierungsgrad zunehmend.

7.2.2 Korrelation zwischen der Größe der Gitterkonstanten der mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate und deren Dotierungsgrad

Die Gitterkonstanten der mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate verändern sich mit dem Dotierungsgrad. In Abbildung 7.3 sind die aus Guinier-Aufnahmen bestimmten Gitterkonstanten gegen den Dotierungsgrad der Probe aufgetragen. Wie in den einzelnen Abbildungen angedeutet ist, können die Größen der Gitterkonstanten ausgezeichnet mit dem Dotierungsgrad in der Form

$$\text{GK} = \text{S} \cdot \text{Dotierungsgrad (Atom\%)} + \text{T}$$

linear korreliert werden. Die Koeffizienten der Ausgleichsgeraden für die einzelnen Gitterkonstanten sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Die lineare Extrapolation über den maximalen eingesetzten Dotierungsgrad hinaus bis zu einem Gehalt von 100 Atom% $\text{Fe}(3+)$ - dies entspricht der Zusammensetzung Fe_2TiO_5 (Pseudobrookit) - führt für die einzelnen Gitterkonstanten und das Elementarzellenvolumen inner-

Tabelle 7.3: Koeffizienten der Ausgleichsgeraden für die lineare Abhängigkeit zwischen Dotierungsgrad und Gitterkonstanten bei der Dotierung mit Fe(3+).
S = Steigung, T = Achsenabschnitt

Gitterkonstante (pm)	Steigung (pm/Atom%)	Achsenabschnitt (pm)	Korrelations- koeffizient r
a	0.128	359.2	0.9962
b	0.412	943.1	0.9983
c	0.422	963.8	0.9983
V_{El}	$0.407 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\%$	$326.0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	0.9984

halb der Fehlergrenzen genau zu den entsprechenden Größen des Pseudobrookites (s.a. Tabelle 7.4 und die Abbildung 7.4 im Anschluß an Abbildung 7.3).

Tabelle 7.4: Gegenüberstellung der Gitterkonstanten des Pseudobrookites (ASTM 9-182) und der aus den gefundenen linearen Beziehungen auf die Zusammensetzung Fe_2TiO_5 extrapolierten Daten.

Gitterkonstante	extrapoliert (pm)	ASTM (9-182) (pm)
a	372	373
b	984	981
c	1006	995
V	$367 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$364 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Die Vegard'sche Regel kann offensichtlich für die gesamte Mischungsreihe angewendet werden. Damit ist auch die aus mineralogischen Untersuchungen (55) festgestellte Mischung von Fe_2TiO_5 und Al_2TiO_5 an synthetischen Proben nachgewiesen.

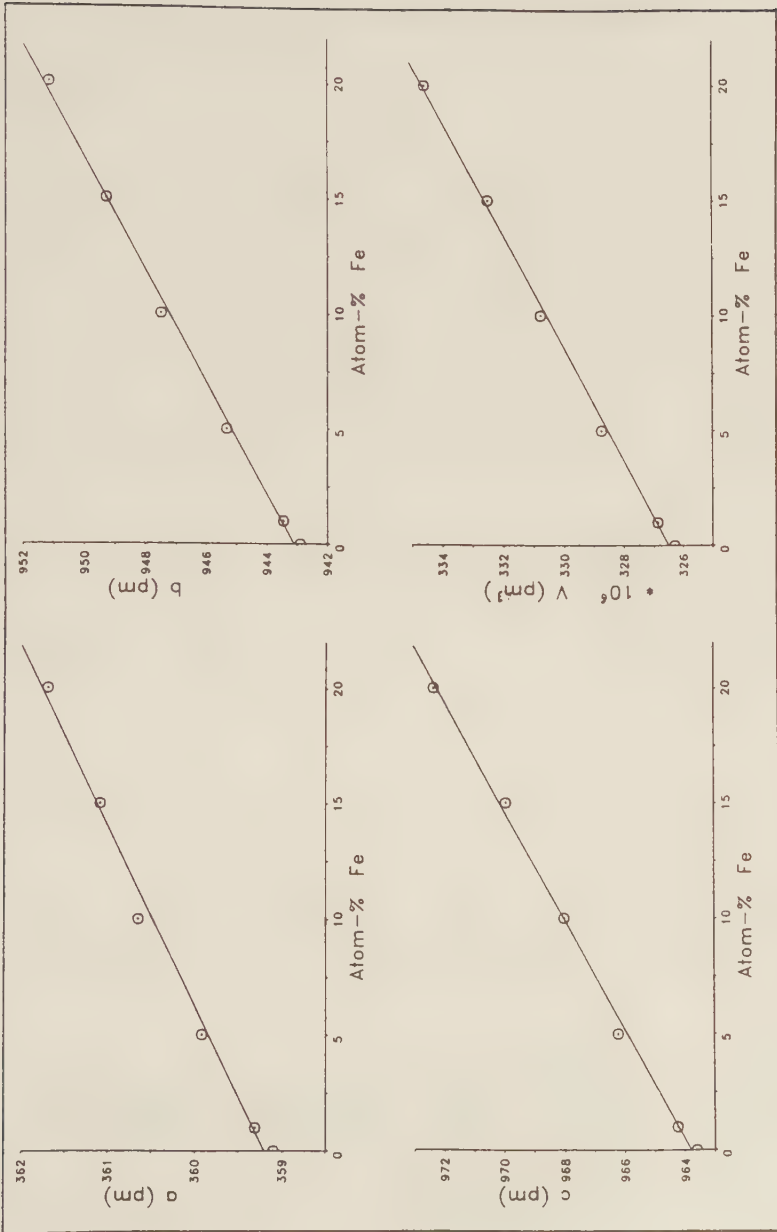
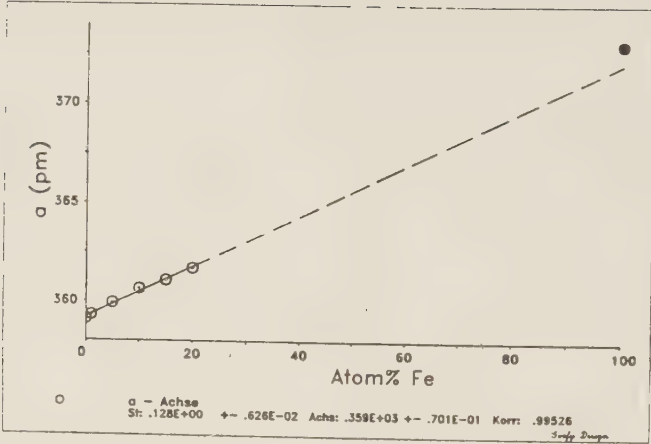


Abbildung 7.3: Abhängigkeit der Gitterkonstanten und des Elementarzellenvolumens vom Dotierungsgrad der eingesetzten Probe. Die Steigungen und Achsenabschnitte für die einzelnen Gitterkonstanten sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt.

Gitterkonstante a:



Elementarzellenvolumen:

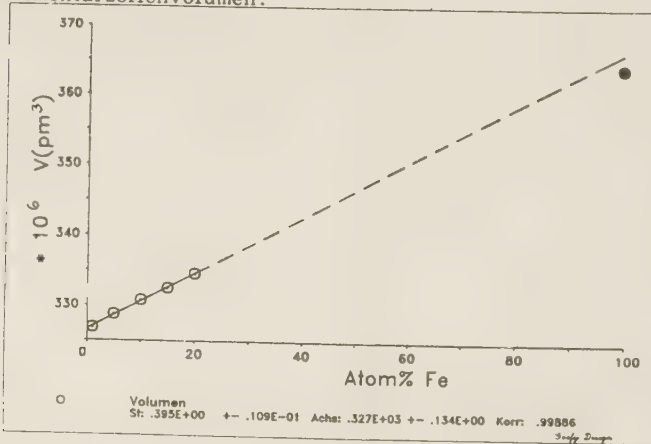


Abbildung 7.4: Extrapolation der Gitterkonstante 'a' und der Elementarzellenvolumens über den höchsten angesetzten Dotierungsgrad hinaus bis zur fiktiven Dotierung von 100 Atom% (= Fe₂TiO₅). Die Werte für die gefüllten Punkte sind aus der Literatur entnommen.

7.3 Die Mischungsreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_5$

7.3.1 Allgemeine Charakterisierung

Die noch ungebrannten Proben waren blau gefärbt. Die Intensität der Färbung nahm mit steigendem Dotierungsgrad zu. Die blaue Färbung ist auf wasserfreies Co(OH)_2 zurückzuführen. Der Farbton der Ausgangssubstanzen blieb auch nach langem Stehen an der Luft der gleiche. Er zeigte keine Veränderung nach rosa ($\rightarrow \text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$) oder braun (Oxidation zu Co(3+)). Beim Glühen oberhalb 1250°C änderte sich der Farbton innerhalb kürzester Zeit zu Braun. Bis zu einem Dotierungsgrad von ca. 6.3 Atom% Co(3+) entstand ein reiner Braunton. Bei 9 und mehr Atom% Co(3+) lag eine blau-braune heterogene Mischfärbung vor. Wie im Kapitel 6 bereits dargelegt wurde, ist der blaue Anteil dem bei den hohen Dotierungsgraden vorliegenden CoAl_2O_4 (Co-Spinell) zuzuschreiben.

Die mechanische Härte der geglühten Proben nahm bis zum untersuchten maximalen Anteil von 18 Atom% Co(3+) im Gemisch etwas ab.

7.3.2 Der Oxidationszustand des Cobalts in den hochgeglühten Proben

Die Farbänderung der vormals blauen Ausgangssubstanzen zu Braun oberhalb 1250°C ist dem Wechsel der Oxidationsstufe des Cobalts von +II auf +III zuzuschreiben.

Zum Nachweis wurden von den noch nicht umgesetzten blauen Proben und von bei 1400°C 6h gebrannten braunen Proben aller angesetzten Dotierungsgrade Festkörper-UV Spektren angefertigt. Als Vergleichssubstanz diente reines CoAl_2O_4 .

Die Durchführung der Messungen ist im Kapitel 4.3 beschrieben.

7.3.2.1 Zuordnung der bei den noch nicht umgesetzten Proben aufgetretenen Absorptionsmaxima

Bei den blauen, bei ca. 700 °C geglühten Proben ergab die qualitative Phasenanalyse das Vorliegen von CoAl_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Rutil. In Abbildung 7.5 sind die Festkörper-UV-Reflexionsspektren der mit 0.9, 4.5 und 9 Atom% Cobalt dotierten Proben und das Spektrum des CoAl_2O_4 zusammengestellt.

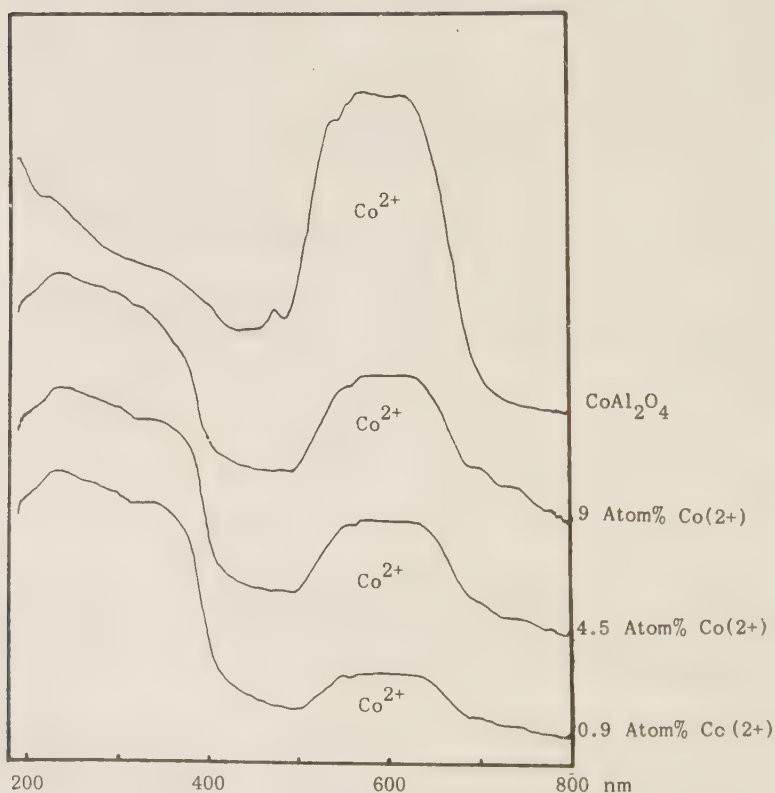


Abbildung 7.5: UV-Spektren einiger Co(2+) enthaltenden Ausgangssubstanzen sowie von CoAl_2O_4 . Aufgrund einer Absorptionsbande des Ti(4+) in den Ausgangssubstanzen bei ca. 400 nm ist die zweite Absorptionsbande des Co(2+) bei diesen Proben nicht mehr eindeutig zu erkennen

Das Spektrum des CoAl_2O_4 zeigt zwischen ca. 500 und 690 nm eine ausgeprägte Absorptionsbande. Zwischen ca. 200 und 400 nm deutet sich eine weitere Bande an.

Die Spektren der bei 700°C geglähten Proben weisen zwei ausgeprägte Absorptionsbanden auf. Die Intensität der einen Bande ist gegenüber der entsprechenden Bande des reinen CoAl_2O_4 deutlich erhöht und im wesentlichen unabhängig vom Dotierungsgrad des Kopräzipitates. Diese Bande ist dem in den Kopräzipitaten vorliegenden Rutil zuzuschreiben, der bei ca. 380 nm ein Absorptionsmaximum aufweist. Die Intensität der zweiten Bande - zwischen 520 und 680 nm - ist dagegen vom $\text{Co}(2+)$ -Gehalt des Kopräzipitates abhängig. Die Übereinstimmung von Lage und Form mit der Bande des CoAl_2O_4 läßt schließen, daß dieses Reflexionsmaximum durch $\text{Co}(2+)$ hervorgerufen wird.

7.3.2.2 Zuordnung der bei den hochgeglühten Proben auftretenden Absorptionsbanden

Die Festkörper-UV-Spektren der braunen hochgebrannten Proben zeigen zwei sehr breite, sich teilweise überlappende Absorptionsbanden. In der Abbildung 7.6 sind die Spektren der amorphen Ausgangssubstanzen und der hochgeglühten Proben am Beispiel der Dotierungen mit 0.9 und 18 Atom% Cobalt einander gegenübergestellt.

Das bei den amorphen Ausgangssubstanzen durch die Überlagerung der Absorptionsbanden des $\text{Ti}(4+)$ im Rutil und von $\text{Co}(2+)$ hervorgerufene Absorptionsmaximum zwischen 200 und 400 nm ist bei den hochgeglühten Proben einer sehr breiten Bande mit einem Maximum bei ca. 400 nm gewichen.

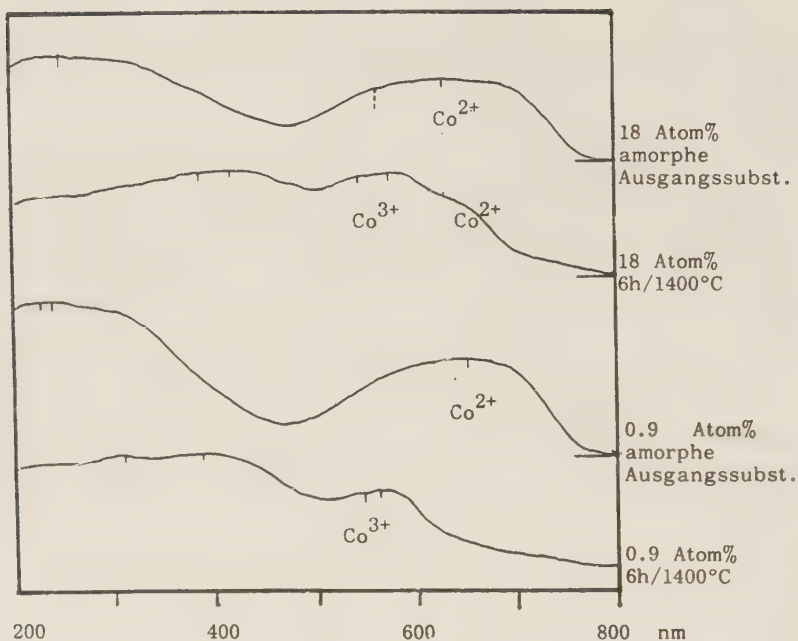


Abbildung 7.6: Gegenüberstellung der UV-Reflexionsspektren der ungebrannten Ausgangssubstanzen und der bei 1400°C ge-
glühten Proben.

Die zweite Absorptionsbande liegt bei den hochgeglühten (braunen) Proben zwischen ca. 500 und 620 nm, ist also gegenüber den bei 700 °C behandelten Proben zu kürzerer Wellenlänge hin verschoben. Für die mit 0.9 Atom% $\text{Co}(3+)$ dotierte Probe ist diese Bande weitgehend symmetrisch ausgebildet, während bei der mit 18 Atom% dotierten Probe zwischen ca. 620 und 680 nm noch eine

Schulter zu beobachten ist. Die qualitativen Phasenanalysen ergaben für die mit 0.9 Atom% Co(3+) dotierte Probe weitgehend phasenreines $(\text{Al},\text{Co})_2\text{TiO}_5$, während bei der mit 18 Atom% Cobalt dotierten Probe neben dem $(\text{Al},\text{Co})_2\text{TiO}_5$ eindeutig noch CoAl_2O_4 nachzuweisen war.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß das Absorptionsmaximum zwischen 500 und 620 nm in den hochgeglühten Proben von Co(III) hervorgerufen wird.

7.3.3 Korrelation zwischen der Größe der Gitterkonstanten der mit Co(3+) dotierten Aluminiumtitanate und deren Dotierungsgrad

In den nachfolgenden Berechnungen wurde der in Kapitel 4.2 festgestellte 10%-ige Verlust von Cobalt beim Glühen berücksichtigt.

Die Gitterkonstanten der Aluminiumtitanate vergrößerten sich mit zunehmendem Gehalt an Cobalt im amorphen Ausgangsprodukt. In Abbildung 7.7 sind die aus Guinier-Filmaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten der dotierten Aluminiumtitanate gegen die eingewogenen Dotierungsgrade an Cobalt aufgetragen.

In diesen Auftragen ist zu sehen, daß die Gitterkonstanten bis zu einem eingewogenen Dotierungsgrad von etwa 4.5 Atom% Co(3+) gut mit dem jeweiligen Dotierungsgrad in der Form

$$\text{GK} = \text{S} \cdot \text{Dotierungsgrad (Atom\%)} + \text{T}$$

linear korreliert werden können. Die Größe der Parameter für die einzelnen Gitterkonstanten sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt.

Für höhere eingewogene Dotierungsgrade gilt die oben gefundene Beziehung nicht mehr. In guter Übereinstimmung damit ist auch in den qualitativen Phasenanalysen für höhere Dotierungen

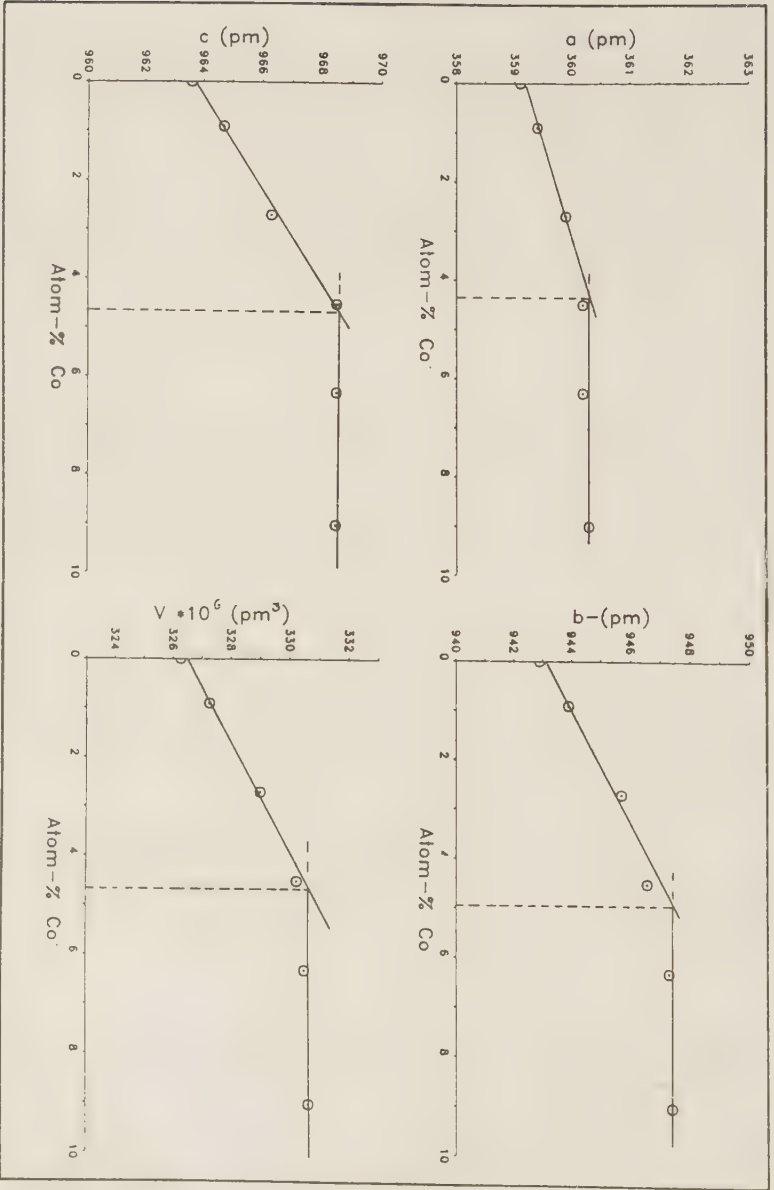


Abbildung 7.7: Abhängigkeit der Gitterkonstanten und des Elementarzellenvolumens vom Dotierungsgrad der eingesetzten Probe. Die Steigungen und Achsenabschnitte für die einzelnen Gitterkonstanten sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt.

Tabelle 7.5: Koeffizienten der Ausgleichsgeraden für die lineare Abhängigkeit zwischen Dotierungsgrad und Gitterkonstanten bei der Dotierung mit Co(3+). Die Beziehung ist nur im Einphasenbereich gültig.

S = Steigung, T = Achsenabschnitt

Gitterkonstante	Steigung (pm/%)	Achsenabschnitt (pm)	Korrelationskoeff. r
a	0,219	359,2	0,9799
b	0,816	943,1	0,9857
c	1,064	963,6	0,9978
V	$0.86 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\%$	$326,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	0,9983

neben $(\text{Al},\text{Co})_2\text{TiO}_5$ stets noch CoAl_2O_4 , Rutil und Korund nachzuweisen. Dies deutet auf eine begrenzte Löslichkeit von Co(3+) im Aluminiumtitanatgitter hin.

Extrapoliert man die sich für die einzelnen Gitterkonstanten andeutenden Plateauwerte, wie dies in Abbildung 7.7 angedeutet ist, so ergibt sich für die maximale Verträglichkeit von Co(3+) für die Aluminiumtitanatstruktur ein Gehalt von ca. 4.8 Atom%.

7.4 Die Charakterisierung der hochgeglühten Proben durch REM-Aufnahmen

Von einigen der hochgeglühten Proben konnten REM-Aufnahmen angefertigt werden. In Abbildung 7.8 sind repräsentative Ausschnitte von Bruchflächen hochgeglühter Proben zu sehen.

Bei der undotierten Probe (Abb. 7.8.a) sind die einzelnen Körner gut zu erkennen. Sie erscheinen locker miteinander verbunden zu sein und zeigen scharfe Kanten. Die Korngröße schwankt zwischen 6 und 10 μm .

Die Bruchfläche des mit 10 Atom% Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanates macht einen wesentlich kompakteren Eindruck. Die einzelnen Körner sind teilweise bereits zusammengesintert. Die Korngrößen streuen mehr als beim undotierten Aluminiumtitanat. Sie liegen zwischen etwa 3 und 16 μm (Abbildung 7.8.b).

Die Körner des mit 10 Atom% Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanates sind etwa doppelt so groß wie die des reinen $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. Die Körner zeigen glatte Oberflächen und scharfe Kanten. Insgesamt macht die Bruchfläche des mit Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanates einen kompakteren Eindruck als die des undotierten (Abbildung 7.8.c).

Die durchschnittliche Korngröße der Bruchfläche des mit 9 Atom-% Co(3+) dotierten hochgebrannten Ansatzes liegt zwischen 2 und 10 μm . Die Begrenzungsflächen sind noch gut ausgebildet, es deutet sich aber eine gewisse Neigung zum Sintern an (Abbildung 7.8.d).



Abbildung 7.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen von hochgeglühten dotierten Aluminiumtitanaten

7.5 Diskussion

Im folgenden sollen die relativen Aufweitungen der einzelnen Gitterkonstanten näher betrachtet werden. In Tabelle 7.6 sind die einzelnen relativen Aufweitungen zusammengestellt. Diese wurden aus dem Verhältnis von Steigung zur Länge der ursprünglichen Gitterkonstante berechnet.

Tabelle 7.6: Zusammenstellung der relativen prozentualen Änderungen der Gitterkonstanten a(ca.359 pm), b(ca.943pm) und c(ca.963.6pm). Zusätzlich wurde noch die relative Volumenänderung der Elementarzelle hinzugenommen

$\Delta \text{GK/GK}$ (1/Atom%)	Dotierung		
	Chrom(3+) (1/Atom%)	Eisen(3+) (1/Atom%)	Cobalt(3+) (1/Atom%)
$\Delta a/a$	$6,15 \cdot 10^{-2}$	$3,56 \cdot 10^{-2}$	$6,10 \cdot 10^{-2}$
$\Delta b/b$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$	$8,65 \cdot 10^{-2}$
$\Delta c/c$	0,0	$4,38 \cdot 10^{-2}$	$11,00 \cdot 10^{-2}$
$\Delta V/V$	$8,88 \cdot 10^{-4}$	$12,52 \cdot 10^{-4}$	$26,38 \cdot 10^{-4}$

Es ist deutlich zu erkennen, daß die drei verwendeten Fremdionen unterschiedliche Auswirkungen in bezug auf die relative Vergrößerung der einzelnen Gitterkonstanten zeigen.

Eisen(3+) als Fremdion:

Die drei Gitterkonstanten weiten sich prozentual ähnlich stark auf. Art und Verzerrung der Koordinationspolyeder um die Fe(3+)-Ionen sollten in diesem Falle daher dem Verhalten beim undotierten Aluminiumtitanat am nächsten kommen.

Chrom(3+) als Fremdion:

Die Dotierung mit Cr(3+) führt, relativ gesehen, vor allem zu einer Aufweitung der a-Achse. Die b-Achse dehnt sich wesentlich weniger, während bei der c-Achse im Rahmen der Nachweisgenauigkeit gar keine Aufweitung festzustellen ist.

Cobalt(3+) als Fremdion:

Die prozentuale Aufweitung nimmt von a über b nach c zu.

Die unterschiedlichen Ausdehnungscharakteristiken legen einen unterschiedlichen Einbau der Fremdionen im Aluminiumtitanatgitter nahe. Dieser Vermutung wird in Kapitel 9 mit Hilfe von Profilanalysen nachgegangen.

Aus der Zusammenstellung in Tabelle 7.6 läßt sich weiterhin feststellen, daß die prozentuale Volumenzunahme beim Einbau der einzelnen Fremdionen unterschiedlich hoch ist. Sie nimmt von Cr(3+) über Fe(3+) nach Co(3+) zu.

Außerdem fällt auf, daß das Fe(3+) mit seiner halb gefüllten 3d-Schale zu einer gleichmäßigen Aufweitung der Gitterkonstanten führt und lediglich mit Fe(3+) als Fremdion eine vollständige Mischkristallreihe mit Al_2TiO_5 möglich ist. Fe(3+) kann offensichtlich Al(3+) am besten ersetzen. Von den betrachteten dreiwertigen Ionen werden nur Al(3+) (d^0) und Fe(3+) (d^5) nicht durch einen zusätzlichen Kristallfeldeffekt stabilisiert. Sie können daher vermutlich auch am besten in den insgesamt relativ stark verzerrten Oktaedern plaziert werden (s.a. Kapitel 3).

Die unsymmetrischen Ionen Cr(3+) (d^3) und Co(3+) (d^6) führen zu ungleichmäßiger Gitteraufweitung und zu begrenzter Mischbarkeit mit Al_2TiO_5 . Diese Ionen gewinnen durch oktaedrische Umgebung noch eine gewisse Kristallfeldstabilisierungsenergie. Hier ist zu vermuten, daß die direkte Umgebung hin zu etwas symmetrischerer Struktur 'verbogen' wird. In größerem Ausmaß ist dies für die Struktur allerdings unverträglich. Damit wäre eine begrenzte Löslichkeit dieser Ionen im Aluminiumtitanatgitter verständlich.

8 Entmischungsverhalten von phasenreinen Aluminiumtitanaten

Die industrielle Verwendung von Aluminiumtitanat wird auch deshalb stark eingeschränkt, weil sich Aluminiumtitanat gerade in dem für viele Anwendungen interessanten Bereich (900 - 1200 °C) in relativ kurzen Zeiträumen zu α -Al₂O₃ und Rutil entmischt. Diese Entmischung geht mit einer Volumenabnahme des Körpers von ca. 11 % einher. Spätestens nach einem mehrmaligen Überschreiten dieses Temperaturbereiches ist der ehemals kompakte Formkörper zerstört.

In sehr vielen Arbeiten über die Verbindung Aluminiumtitanat wurde versucht, diese Entmischung zu unterbinden, dabei aber gleichzeitig den ursprünglich sehr kleinen Temperatur-Ausdehnungskoeffizienten nicht zu vergrößern. Beide Ziele gleichzeitig konnten bisher noch nicht verwirklicht werden.

Wie schon mehrmals angesprochen, wurden die meisten der diesbezüglichen Untersuchungen im Hinblick auf industrielle Belange durchgeführt. Dies hat zur Folge, daß z. B. auch das Entmischungsverhalten von komplexen Systemen untersucht wurde. Unter solchen Bedingungen muß meist mit Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gerechnet werden. In den hier durchgeführten Versuchen konnten phasenreine dotierte Aluminiumtitanate erhalten werden. In diesem Zusammenhang erschien es sehr interessant, deren Entmischungsverhalten in dem oben angesprochenen Temperaturintervall zu studieren. Bei diesen Reaktionen wird von einem einkomponentigen System ausgegangen. Zudem war versucht worden, in bezug auf für Festkörperreaktionen relevante Größen eine weitgehende Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Aluminiumtitanaten herzustellen (z.B. Korngröße, Dichte der Proben, Reinheit der zur Herstellung verwendeten Edukte). Unter den hier herrschenden Verhältnissen sollten unterschiedliche Verhalten bei den Entmischungsreaktionen weitgehend auf den Einfluß der verschiedenen Dotierungsionen oder der Dotierungsgrade zurückzuführen sein.

Im folgenden Abschnitt wird der zeitliche Verlauf der Entmischungsreaktionen von reinen und von dotierten Aluminiumtita-

naten unterhalb 1100 °C untersucht. Die Ergebnisse sollen zuerst qualitativ dargelegt werden. Daran anschließend werden Modellvorstellungen zum Reaktionsablauf entwickelt und deren Übereinstimmung mit den gemessenen Umsätzen überprüft.

8.1 Durchführung der Versuche

Die Entmischungskinetiken wurden mit Tabletten aus röntgenographisch phasenreinen β -Aluminiumtitanaten durchgeführt.

Aus den noch amorphen Ausgangssubstanzen der einzelnen Ansätze wurden aus je 0.300 ± 0.001 g auf die schon mehrmals angesprochene Art und Weise Tabletten gepreßt (s.a. Abschnitt 4.1.2). Zur Umsetzung zum β -Aluminiumtitanat mußten für die einzelnen Dotierungen geringfügig unterschiedliche Glühbedingungen eingehalten werden. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 8.1: Die Glühbedingungen zur Herstellung der phasenreinen β -Aluminiumtitanate. Die so behandelten Proben dienen als Startsubstanzen für die Entmischungskinetiken.

Dotierungs- ion	Glühtemperatur (°C)	Glühdauer (h)
keines	a) 1460	46
	b) 1680	2
Cr(3+)	1420	8
Fe(3+)	1460	24
Co(3+)	1480	18

Die Tabletten für jeweils eine Kinetik wurden alle gemeinsam geglüht. Die Glühdauer wurde jeweils auf das notwendige Minimum begrenzt, um Effekte wie Kornwachstum oder Verlust durch Verdampfen einer leichtflüchtigen Komponente weitmöglichst zu unterdrücken. Aus

dem gleichen Grund wurde auch bei möglichst niedriger Temperatur geglüht.

Mit den so erhaltenen Tabletten aus (dotiertem) Aluminiumtitanat - im folgenden mit 'Startsubstanz' bezeichnet - wurden die Zersetzungskinetiken durchgeführt.

Die Proben wurden nacheinander in einem vorgeheizten Kammerofen geglüht. Lediglich bei Proben mit langer Temperzeit ($> 5h$) wurden mehrere Proben gleichzeitig geglüht und nach der vorgesehenen Reaktionszeit entnommen. Bei langen Glühzeiten fallen die Temperaturschwankungen, die sich zwangsläufig beim Entnehmen einer Probe ergeben, nicht ins Gewicht.

Die so behandelten Proben wurden feinst zermörsert. Anschließend wurde der innere Standard 'NaCl' zugewogen (Kapitel 4.3) und das Gemenge unter Zugabe von etwas Aceton mindestens fünf Minuten sorgfältig verrieben. Von diesen Proben wurden Röntgendiffraktogramme angefertigt. Die Gewichtsanteile der einzelnen Phasen konnten nach der Intensitätsbestimmung der jeweiligen Reflexe durch Verhältnisbildung von

$$\frac{\text{Fläche}(\beta\text{-Aluminiumtitanat})}{\text{Fläche}(\text{Natriumchlorid})}$$

$$\frac{\text{Fläche}(\text{Korund})}{\text{Fläche}(\text{Natriumchlorid})}$$

$$\frac{\text{Fläche}(\text{Rutil})}{\text{Fläche}(\text{Natriumchlorid})}$$

und dem Vergleich mit den in Kapitel 4.3 beschriebenen Eichkurven erhalten werden.

8.2 Auswertung der Versuche - Reaktionsgrad

Bis zu einem Reaktionsgrad von etwa 80% wurden die Entmischungsreaktionen anhand der Abnahme des Verhältnisses 'Fläche (023, β -Aluminiumtitanat) / Fläche(200, Natriumchlorid)' verfolgt. Bei noch höheren Umsetzungsgraden, wenn die Flächenbestimmung für den 023-Reflex des Aluminiumtitanates bereits mit größeren Fehlern behaftet ist, wurde das Verhältnis 'Fläche(101, Rutil) / Fläche(200, NaCl)' zur Bestimmung des Reaktionsgrades herangezogen. Dies war nur deshalb möglich, weil Rutil für keines der verwendeten Fremdionen die Tendenz zeigte, dieses im Zuge der Entmischung in sein Kristallgitter aufzunehmen. Wäre dies der Fall, so könnte, da sich dabei die Streukraft dieser Mischphase unbekannt verändern würde, nicht vom ermittelten Reflexflächenverhältnis auf den Gewichtsanteil des Rutil geschlossen werden. Diese Problematik wird in Kapitel 4.3 eingehender behandelt.

Reaktionsgrad

Aus den angesprochenen Reflexflächenverhältnissen kann nach der in Kapitel 4.3 besprochenen Methode direkt der Gewichtsanteil der einzelnen Phasen im Gesamtgemisch ermittelt werden. Bei kinetischen Untersuchungen ist der Reaktionsgrad α aber über die Volumenanteile der betreffenden Phasen im Gesamtgemisch definiert.

Bei den hier vorliegenden Verhältnissen ergaben sich bei der Umrechnung vom direkt zugänglichen Gewichtsanteil auf den geforderten Volumenanteil Probleme. Die zur exakten Umrechnung benötigten Dichten der dotierten β -Aluminiumtitanate und der bei den Entmischungen entstehenden dotierten α -Aluminiumoxide sind unbekannt. Sie könnten lediglich aus den Volumina und den Massen der Elementarzellen abgeschätzt werden. Zudem müßte noch ein einheitliches Sinterverhalten aller beteiligten Phasen vorausgesetzt werden (dies ist allerdings nicht der Fall: bei der Entmischung ist mit einer Zunahme der Probedichte um ca. 11% zu rechnen).

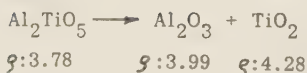
Unter Vernachlässigung der Dichteveränderung wurde zur Abschätzung der Abweichung zwischen dem aus Gewichtsanteilen berechneten Reaktionsgrad und dem aus Volumenanteilen berechneten Reaktionsgrad eine Näherungsrechnung durchgeführt. Dies geschah zum einen für den Fall des undotierten Aluminiumtitanates und zum anderen für das mit 20 Atom% Cr(3+) dotierte Aluminiumtitanat. Die im letzten Fall zur Berechnung der Volumenanteile benötigten Dichten des dotierten Aluminiumtitanates und des entstehenden dotierten Aluminiumoxides wurden aus den Abmessungen der Elementarzellen und dem Molgewicht errechnet (die Abmessungen der Elementarzelle für das dotierte Aluminiumtitanat konnte aus den eigenen Messungen ermittelt werden, die entsprechenden Daten für das mit 20 Atom% Cr(3+) dotierte Aluminiumoxid wurden aus der Literatur (40) entnommen). Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.2 dargestellt.

Tabelle 8.2: Gegenüberstellung von auf Gewichtsanteil bzw. auf Volumenanteil zurückgehender Bestimmung des Reaktionsgrades a) für die Entmischung des reinen Aluminiumtitanates und b) für die Entmischung des mit (formal) 20 Atom% Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanates. Die Dichten der dotierten Verbindungen wurden aus Elementarzellenvolumen und Molmasse bestimmt (s.Text).

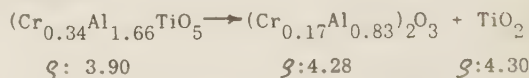
$$a) \alpha_G = 1 - (\text{Gew\%}(\text{Aluminiumtitanat})/100)$$

$$b) \alpha_V = 1 - (\text{Vol\%}(\text{Aluminiumtitanat})/100)$$

Reaktion



Reaktion



α_G	α_V	$\Delta \alpha: \alpha_G - \alpha_V$	α_G	α_V	$\Delta \alpha: \alpha_G - \alpha_V$
0	0	0	0	0	0
0.1	0.09	0.01	0.1	0.09	0.01
0.2	0.19	0.01	0.2	0.18	0.02
0.3	0.28	0.02	0.3	0.28	0.02
0.4	0.38	0.02	0.4	0.38	0.02
0.5	0.48	0.02	0.5	0.48	0.02
0.6	0.58	0.02	0.6	0.58	0.02
0.7	0.68	0.02	0.7	0.68	0.02
0.8	0.79	0.01	0.8	0.78	0.02
0.9	0.89	0.01	0.9	0.89	0.01
1.0	0	0	1.0	0	0

Aus der Tabelle 8.2 ist zu entnehmen, daß die Abweichungen zwischen dem Reaktionsgrad α , basierend auf dem Gewichtsanteil von Aluminiumtitanat und dem Reaktionsgrad α , basierend auf dem Volumenanteil von Aluminiumtitanat, sehr klein sind und sogar innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Somit kann der Reaktionsgrad α direkt, ausgehend von den Gewichtsanteilen, wie folgt bestimmt werden:

$$\alpha = 1 - G_{\text{Altit}}$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned} G_{\text{Altit}} &= \text{Gew\% Aluminiumtitanat im Gesamtgemisch} / (100 \text{ Gew\%}) \\ &= \frac{k_{\text{Eich}} \cdot (\text{gemessenes Flächenverh. } F_{023, \text{Altit}} / F_{200, \text{NaCl}})}{k_{\text{Eich}} \cdot (\text{f. diesen Dot.Grad max. mgl. } F_{023, \text{Altit}} / F_{200, \text{NaCl}})} \end{aligned}$$

(k_{Eich} entspricht der 'Steigung' der jeweils ermittelten Eichgerade)

Bei weit fortgeschrittener Reaktion ($\alpha \geq 0.8$) wurde der Reaktionsgrad zusätzlich noch wie folgt bestimmt:

$$\alpha = G_{\text{Rutil}} / G_{\text{max, Rutil}}$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned} G_{\text{Rutil}} &= \text{Gew\% Rutil im Gesamtgemisch} \\ &= k'_{\text{Eich}} \cdot (\text{gemessenes Flächenverh. } F_{101, \text{Rutil}} / F_{200, \text{NaCl}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_{\text{max}} &= \text{maximal mögliche Gew\% an Rutil bei der aktuellen Zusammensetzung des Aluminiumtitanates} \\ &= k'_{\text{Eich}} \cdot (\text{f. diesen Dot.Grad max.mgl. } F_{101, \text{Rutil}} / F_{200, \text{NaCl}}) \end{aligned}$$

Der Einfluß von Fremdion und Dotierungsgrad auf die Intensitäten der beobachteten Reflexe von $(\text{Al}, \text{M})_2\text{TiO}_5$, Rutil und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden bereits in Abschnitt 4.3.2 abgehandelt. Dementsprechend mußte für jede Dotierung eine eigene Eichgerade verwendet werden.

8.3 Qualitative Ergebnisse

8.3.1 Die Zersetzung des undotierten Aluminiumtitanates

Das Entmischungsverhalten des reinen β -Aluminiumtitanates war schon häufig Gegenstand von Untersuchungen. Die dort ermittelten Ergebnisse sind mit den hier erhaltenen allerdings nur eingeschränkt vergleichbar. Die unterschiedlichen Versuchsbedingungen führen zu schwer faßbaren Änderungen des Entmischungsverhaltens.

Als Bindeglied zwischen den Ergebnissen aus der Literatur und den Resultaten für die verschiedenen Fremdionen wurde zuerst das Entmischungsverhalten des undotierten β -Aluminiumtitanates untersucht. Den eigenen Ergebnissen ist eine kurze Literaturübersicht vorangestellt.

8.3.1.1 Die Zersetzung des undotierten Aluminiumtitanates laut Literatur

In der folgenden Tabelle 8.3 sind von einigen aus der Literatur entnommenen Versuchsreihen die Zeitspannen, die bis zu einem Reaktionsgrad von $\alpha = 0.1, 0.25$ und 0.7 verstrichen waren, zusammengestellt. Man erkennt den Einfluß der verschiedenen Herstellungsparameter. So wird die Entmischung z.B. mit zunehmender Korngröße verlangsamt. Mit zunehmender Probendichte wird die Reaktion offensichtlich beschleunigt.

Tabelle 8.3: Zum Einfluß verschiedener Herstellungsbedingungen auf die Entmischungsgeschwindigkeit des β -Al₂TiO₅.

Herstellungs- bedingung	Zur Umsetzung bis zum angegebenen Reaktions- grad benötigte Zeit t (h)		
	$\alpha = 0.1$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.7$
a) <u>Korngröße</u> (66); Entmischung erfolgte bei 1150 °C			
3h/1480 °C	0.94	3	4
12h/ 1480 °C	1.7	4.1	6
24h/1480 °C	9.4	13	lange
b) <u>Probendichte</u> (67) ; Glühbedingung war: 3h/1500 °C - Die Entmischung erfolgte bei 1120 °C			
Pulver	7.9	17	24
0.1 t/cm ²	5	9.3	11
0.25 t/cm ²	2.9	7.3	8.5
1 t/cm ²	1.9	4.3	5.1

8.3.1.2 Ergebnisse

Wie bereits angesprochen, wurde das Entmischungsverhalten des undotierten Aluminiumtitanates vor allem deshalb untersucht, damit sich die Auswirkungen der Dotierungionen besser einschätzen lassen. Bei den Versuchen stellte sich heraus, daß das undotierte Aluminiumtitanat bei gleichen Temperaturen ein Mehrfaches der Zeit zur vollständigen Umsetzung benötigt wie die dotierten Aluminiumtitanate (ca. 46h/1460°C gegenüber ca. 20h/1460°C).

Für die vergleichende Betrachtung ist dieser Unterschied in der Glühzeit nicht wünschenswert, da hierbei mit einem unterschiedlichen Gefüge und einer Veränderung der Teilchengrößen zu rechnen ist. Diese Faktoren üben aber einen großen Einfluß auf die Eigenschaften des $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ aus.

Um solche Einflüsse gerade bei der zu Vergleichszwecken gedachten Verbindung abschätzen zu können, wurden auch Proben bei wesentlich höherer Temperatur und kürzerer Glühdauer hergestellt. Unter diesen Bedingungen sollte sich eine andere Mikrostruktur einstellen als bei den bei 1460°C/46h geglühten Proben. Nur wenn die verschieden hergestellten Proben ein ähnliches Verhalten zeigen, ist es sinnvoll, das Entmischungsverhalten für Vergleiche heranzuziehen.

Ein analoges Vorgehen bei den dotierten Proben erschien aufgrund der hohen Dampfdrücke der zudotierten Metalloxide nicht sinnvoll. Bei einer deutlichen Temperaturerhöhung wären durch die zu erwartenden Konzentrationsveränderungen keine definierten Bedingungen mehr gegeben.

Mit fortschreitender Entmischung verändert sich der anfangs hellgraue Farbton zu weiß. Die zu Beginn weichen Proben werden mit zunehmender Glühdauer immer härter.

Ergebnisse

In der Abbildung 8.1 sind die Ergebnisse von sechs Meßreihen dargestellt, von denen je zwei bei 1000, 1050 und 1090°C durchgeführt wurden.

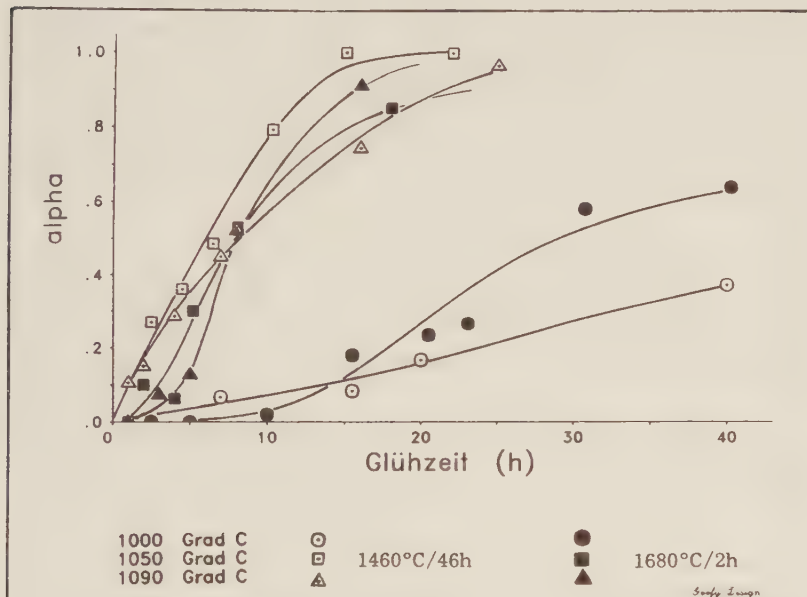


Abbildung 8.1: Entmischungsreaktionen des undotierten Aluminiumtitanates bei 1000, 1050 und 1090 °C. Die schwarz gekennzeichneten Meßpunkte wurden von Proben erhalten, die bei 1680°C 2h geglüht waren, die anderen Meßpunkte wurden von Proben erhalten, die bei 1460°C 46h geglüht waren.

Betrachtet man zunächst die Zersetzungskinetiken derjenigen Präparate, bei denen das Ausgangs-Aluminiumtitanat bei 1460°C/46h hergestellt worden war, so erkennt man, daß die Zersetzungsgeschwindigkeiten im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1090 °C ein Maximum durchlaufen (offene Meßpunkte). Bei 1000 °C ist die Umsetzung sehr langsam, nach ca. 20h sind erst ca. 16% umgesetzt. Bei 1050

und 1090°C ist die Reaktion wesentlich rascher. Für 1090°C ist allerdings mit zunehmender Glühzeit eine deutlich langsamere Reaktion als bei 1050°C festzustellen.

Das durch zweistündiges Sintern bei 1680 °C hergestellte β -Aluminiumtitanat beginnt sich erst nach einer gewissen Induktionsperiode zu entmischen. Die weitere Entmischung verhält sich ähnlich wie die der bei 1460°C/46h hergestellten Proben. Bei 1000°C ist eine sehr langsame Entmischung zu beobachten. Die Entmischungen bei 1050 und 1090°C verlaufen wesentlich rascher. Die Entmischungen bei 1050 und 1090°C verlaufen bis zu hohen Umsetzungsgraden nahezu gleich schnell.

Das Fehlen der Induktionszeiten bei den bei 1460°C/46h geglühten Proben könnte damit erklärt werden, daß die röntgenographisch phasenreinen β -Aluminiumtitanate doch noch Spuren der Edukte α - Al_2O_3 und Rutil enthielten und somit die Keimbildung entfällt.

Das Maximum der Entmischungsgeschwindigkeit der bei 1460°C hergestellten Proben und auch die beinahe schon vernachlässigbare Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von 1050 auf 1090°C bei der bei 1680°C hergestellten Probe könnte durch eine Abnahme der Triebkraft der Zersetzung bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze (1289°C) hervorgerufen werden. Dies wirkt der ansonsten zu erwartenden Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturanstieg entgegen. Offensichtlich beeinflußt die Art der Herstellung der Aluminiumtitanate, ob tatsächlich ein Maximum in der Entmischungsgeschwindigkeit zu beobachten ist, oder ob lediglich keine weitere nennenswerte Erhöhung der Entmischungsgeschwindigkeit auftritt. Eine weitergehende Diskussion erscheint allerdings wegen den hierfür zu wenigen Daten zu spekulativ.

Bei 1000 °C entmischt sich das bei 1680 °C hergestellte Aluminiumtitanat trotz der Induktionsperiode insgesamt deutlich schneller als das bei 1460 °C hergestellte Aluminiumtitanat. Bei 1050 und 1090 °C ist kein signifikanter Unterschied mehr zu erkennen.

Insgesamt wird das Entmischungsverhalten weit mehr durch die Temperatur als durch die verschiedenen Herstellungsbedingungen für die β -Aluminiumtitanate beeinflusst. Daher scheint es erlaubt zu sein, das Entmischungsverhalten des undotierten Aluminiumtitanates zum Vergleich mit dem der dotierten Aluminiumtitanate heranzuziehen.

8.3.2 Die Zersetzung von $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$

Die Entmischungsreaktionen der mit $\text{Cr}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate lassen sich bereits über das äußere Erscheinungsbild der Proben verfolgen. Mit fortschreitender Entmischung verändert sich die ehemals grüne Färbung mehr und mehr nach Rot. Die Härte der Proben nimmt mit dem Entmischungsgrad zu. Die Frage, ob dies auf die Bildung von $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ zurückzuführen ist, oder eher auf einer Gefügeänderung beruht, muß offen bleiben.

Ergebnisse

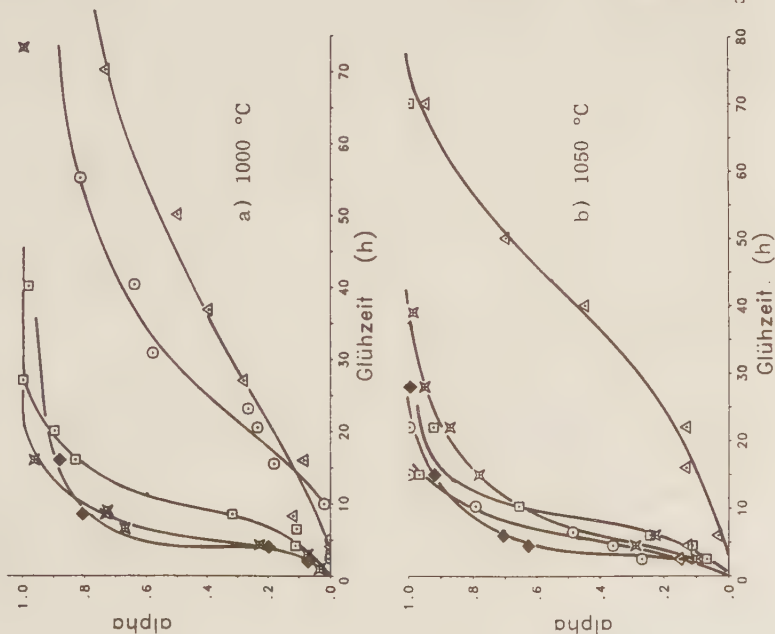
Alle eingesetzten (Al,Cr) -Titanate entmischten sich im Temperaturintervall zwischen 1000 und 1090 °C vollständig in Rutil und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es konnten zu keinem Zeitpunkt freies Cr_2O_3 oder andere Chromoxide nachgewiesen werden. Vielmehr vergrößerten sich die d-Werte des entstehenden α -Aluminiumoxides parallel zum steigenden $\text{Cr}(3+)$ -Gehalt des eingesetzten dotierten Aluminiumtitanates. Die d-Werte des entstehenden Rutils waren stets die für die reine Verbindung. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß das in der Aluminiumtitanatphase vorhandenen $\text{Cr}(3+)$ im Zuge der Entmischung vollständig in das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Gitter mit aufgenommen wird.

In den Abbildungen 8.2.a - c sind die Zeit/Umsatzkurven für die untersuchten Entmischungen der mit $\text{Cr}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate, aufgeteilt nach der Entmischungstemperatur, für 1000 1050 und 1090°C, aufgetragen. Zum Vergleich wurde jeweils die entsprechende Zeit/Umsatzkurve für das undotierte Aluminiumtitanat (1680°C/2h) mit aufgenommen.

Es fällt auf, daß offensichtlich die Dotierung mit 5 Atom% $\text{Cr}(3+)$ eine besonders wirksame Hemmung der Entmischung bewirkt - diese Dotierung entmischt sich im gesamten Temperaturintervall im Vergleich zu den anderen Dotierungsgraden und auch im Vergleich zum undotierten Aluminiumtitanat weitaus am langsamsten. Die im

Abbildung 8.2:

Die Zeit/Umsatz-Kurven für die untersuchten Entmischungen der mit Cr(3+) dotierten β -Aluminitumtitanate bei 1000 (a), 1050 (b) und bei 1090 °C (c).



Verhältnis zu den anderen Dotierungsgraden geringe Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturanstieg von 1000 auf 1050 °C läßt eine deutliche Hemmung der Ionenbeweglichkeit vermuten. Ob bei diesem Dotierungsgrad eine besonders wirksame Verteilung der Fremdionen zur Verlangsamung der Entmischung führt, oder ob hierfür experimentelle Abweichungen bei der Herstellung des Kopräzipitates im Vergleich zu den anderen Dotierungsgraden verantwortlich sind, kann allerdings aus den vorliegenden Messungen nicht zweifelsfrei beurteilt werden. Die Entmischung bei 1090°C erfolgt zwar wesentlich rascher als bei 1050 °C, ist jedoch noch immer deutlich langsamer als die Entmischungen der anderen Proben.

Die anderen dotierten Aluminiumtitanate entmischen sich speziell bei 1000 °C im Vergleich zum undotierten (und zu dem mit 5 Atom% Cr(3+) dotierten) Aluminiumtitanat wesentlich schneller. Dabei ist bis zu einem Umsatz von ca. 80% eine Beschleunigung der Entmischung mit zunehmendem Gehalt an Cr(3+) des Aluminiumtitanates festzustellen. Bei noch höheren Umsatzgraden ist eine im Vergleich auffallende Reaktionsverlangsamung für das mit 20 Atom% Cr(3+) dotierte Aluminiumtitanat zu beobachten.

Bei 1050 und 1090 °C ist für die Dotierungen mit 1, 10 und 20 Atom% Cr(3+) keine besondere Veränderung im Verhalten gegenüber 1000 °C festzustellen. Bei 1090 °C ist lediglich bei noch geringen Umsatzgraden für das mit 1 Atom% Cr(3+) dotierte Aluminiumtitanat eine gewisse Anlaufhemmung der Entmischung im Vergleich zum undotierten Aluminiumtitanat zu beobachten.

Bei dem mit 10 Atom% Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanat deutet sich für 1050 °C für höhere Umsetzungsgrade ($\alpha > 0.5$) ein Minimum der Entmischungsgeschwindigkeit für das untersuchte Temperaturintervall an. Ein solches Minimum ist allerdings schwer zu erklären. Ein Fehler bei der Entmischungskinetik ist nicht offensichtlich. Eine weitergehende Diskussion erscheint hier zu spekulativ.

In den Abbildungen 8.2 a-c ist noch zu erkennen, daß die meisten der Zeit/Umsatzkurven eine sigmoidale Form aufweisen und keine oder nur kurze Induktionsperioden vorliegen.

Die mit $\text{Cr}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate entmischen sich im untersuchten Temperaturintervall mit steigender Temperatur schneller. Es ist zu vermuten, daß der Zusammenhang zwischen der Entmischungsgeschwindigkeit und der Temperatur vergleichbar mit dem Zusammenhang für das undotierte Aluminiumtitanat ist, nur daß der verlangsamende Einfluß der nachlassenden Triebkraft für die Entmischung hin zu höheren Temperaturen (außerhalb des hier untersuchten Temperaturintervalles) verschoben ist.

8.3.3 Die Zersetzung von $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_5$

Die Entmischung des mit 1 Atom% Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanates läßt sich über das äußere Erscheinungsbild der Proben verfolgen. Die Farbe der Proben verändert sich mit zunehmender Entmischung von hellgrau zu hellgelb. Die Probenhärte nimmt merklich zu. Die Frage, ob dies auf die Bildung von $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ zurückzuführen ist, oder eher auf einer Gefügeänderung beruht, muß offen bleiben.

Bei der mit 5 Atom% Fe(3+) dotierten Probe geht der oben beschriebenen Veränderung ein Farbwechsel von grau nach moosgrün voraus. Die Dotierungen mit 10 und 20 Atom% Fe(3+) zeigen mit zunehmender Glühdauer lediglich eine Farbänderung zu moosgrün und eine dazu parallel verlaufende Verminderung der mechanischen Belastbarkeit. Die Untersuchung der Bruchfläche einer mit 10 Atom% Fe(3+) dotierten Probe nach 141h/1090°C mit dem Rasterelektronenmikroskop ließ keine sichtbaren Veränderungen im Gefüge im Vergleich zu einem nicht derart behandelten, mit Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanat erkennen.

Ergebnisse

Nur die mit 1 und 5 Atom% Fe(3+) dotierten Proben entmischten sich bei den untersuchten Temperaturen (1000 und 1090 °C). Die Probe mit 10 Atom% Fe(3+) zeigte nur bei 1090°C eine sehr langsame Entmischung, die mit 20 Atom% Fe(3+) dotierte Probe ließ keinerlei Anzeichen einer Entmischung erkennen.

Als Produkte der Entmischungsreaktionen konnten Rutil und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nachgewiesen werden. Es konnten weder freies $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ noch das bei den Versuchen in Kapitel 5 beobachtete Fe_2TiO_5 festgestellt werden. Vielmehr erhöhten sich die d-Werte des entstehenden

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit zunehmendem $\text{Fe}(3+)$ -Gehalt des als Startprodukt eingesetzten Aluminiumtitanates. Die d-Werte des entstehenden Rutilis waren die der reinen Verbindung. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, daß das $\text{Fe}(3+)$ im Zuge der Entmischung in das α -Aluminiumoxid-Gitter mit eingebaut wird.

Die Zeit/Umsatz-Kurven für die Entmischungsreaktionen des mit 1 Atom% $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanates bei 1000 und 1090 °C sind in Abbildung 8.3 zu sehen. Die Entmischung verläuft bei 1000 °C etwa ebenso schnell wie beim undotierten Aluminiumtitanat, bei 1090 °C etwas langsamer. Innerhalb der verwendeten Zeitraster ist kein Anzeichen einer Induktionsperiode zu erkennen.

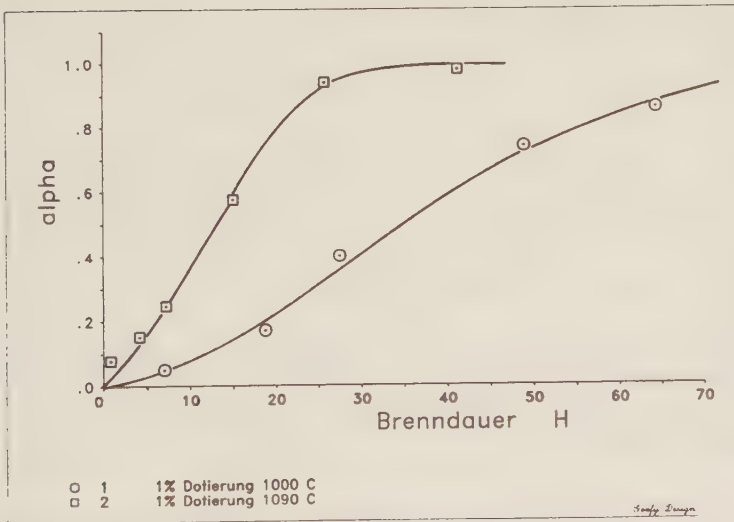


Abbildung 8.3: Die Zeit/Umsatz-Kurven der Entmischung des mit 1 Atom% $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanates bei 1000 und 1090°C.

Die Zeit/Umsatz-Beziehungen für die höher dotierten Aluminiumtitanate sind in Tabelle 8.4 zusammengestellt.

Tabelle 8.4: Die Umsätze der mit 5 und 10% Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanate bei 1000 und 1090 °C.

Temperatur (°C)	Glühzeit (h)	Gemessene Umsatzgrade α für die Dotierung mit	
		5 Atom% Fe(3+)	10 Atom% Fe(3+)
<u>1090</u>	120	0	0
	390	0.16	0.05
	422	0.18	0.13
	732	0.27	0.19
	851	0.35	0.26
	1080	0.40	n.g.
<u>1000</u>	495	0	0
	673	0.18	0
	770	0.20	0.01

Die beiden mit 5 und 10 Atom% dotierten Aluminiumtitanate entmischen sich erst nach einer Induktionsperiode. Diese verlängert sich offensichtlich mit steigendem Dotierungsgrad erheblich. Auch die sich daran anschließende Entmischung verläuft mit steigender Dotierung zunehmend langsamer.

Für das mit 20 Atom% Fe(3+) dotierte Aluminiumtitanat konnte auch nach einer Glühzeit von 2000 h bei 1090 bzw. 770 h bei 1000 °C kein Anzeichen für eine einsetzende Entmischung beobachtet werden.

Eine Dotierung mit mehr als 1 Atom% Fe(3+) führt gegenüber dem undotierten Aluminiumtitanat zu einer deutlichen Stabilisierung der Titanatphase im untersuchten Temperaturbereich.

8.3.4 Die Zersetzung von $\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_5$

Mit fortschreitender Entmischung ist eine allmähliche Farbveränderung von Braun nach Blau zu beobachten. Parallel dazu nimmt die Probenhärte merklich zu.

Ergebnisse

Alle eingesetzten (Al,Co)-Titanate entmischten sich in dem untersuchten Temperaturintervall von 900 bis 1090 °C. Als Reaktionsprodukte konnten Rutil, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und CoAl_2O_4 festgestellt werden. Weitere Umsatzprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Die d-Werte aller entstehenden Produkte waren die der reinen Verbindungen. Dies läßt vermuten, daß das im dotierten Startprodukt vorliegende $\text{Co}(3+)$ im Zuge der Entmischung nach der Reduktion zu $\text{Co}(2+)$ vollständig zu CoAl_2O_4 abreagiert.

In Abbildung 8.4 a-c sind die Zeit/Umsatzkurven für die mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate dargestellt. Da sich bei 1000 und 1090 °C sehr schnelle Entmischungen andeuteten, wurde der Temperaturbereich zusätzlich noch zu tieferer Temperatur ausgedehnt.

Aus den Zeit/Umsatzkurven ist zu entnehmen, daß die Entmischungen erst nach einer Induktionsperiode beginnen, dann allerdings sehr zügig fortschreiten. Für ein und denselben Dotierungsgrad verkürzt sich die Induktionsperiode mit zunehmender Temperatur. Zwischen der Länge der Induktionsperiode und dem Dotierungsgrad besteht keine einfache Korrelation.

Keine der 'Zeit/Umsatzkurven' (900, 960, 1000, 1090 °C) zeigt mehr eine sigmoidale Form.

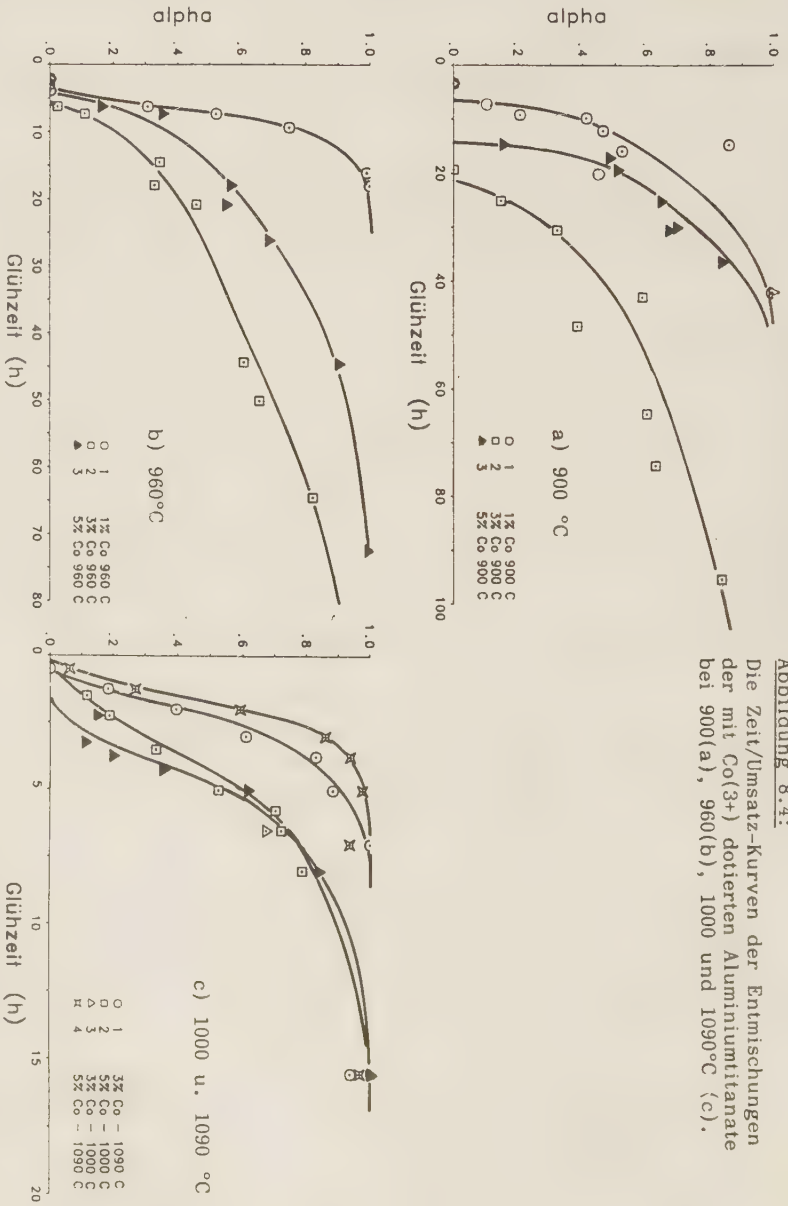


Abbildung 8.4:
 Die Zeit/Umsatz-Kurven der Entmischungen der mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate bei 900(a), 960(b), 1000 und 1090°C (c).

Im Vergleich zum undotierten Aluminiumtitanat entmischen sich die mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate wesentlich schneller. Innerhalb der Dotierungsreihe deutet sich für die Dotierung mit 2.7 Atom% $\text{Co}(3+)$ eine im Vergleich zu den anderen Dotierungsgraden sehr langsame Entmischung an. Ob dies tatsächlich auf eine besonders wirksame Hemmung dieses Dotierungsgrades zurückzuführen ist, oder ob möglicherweise eine Abweichung der experimentellen Gegebenheiten im Laufe der Herstellung der dotierten Aluminiumtitanate dafür verantwortlich ist, kann aus diesen Meßdaten nicht zweifelsfrei geschlossen werden.

Wie schon bei der Aufnahme der Bildungskinetiken festzustellen war, nimmt die Dotierung mit $\text{Co}(3+)$ auch bei der Entmischung eine Sonderstellung ein. Während die Zeit/Umsatzkurven der mit $\text{Cr}(3+)$ und $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate größtenteils eindeutig eine sigmoidale Form aufwiesen, kann dies bei den Zeit/Umsatzkurven der mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate nicht festgestellt werden. Diese Unterschiede deuten auf eine gewisse Auswirkung des für die Bildung/Entmischung notwendigen Wertigkeitswechsels für Cobalt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin.

8.4 Zuordnung von Zeitgesetzen

8.4.1 Einführung

Die Mehrzahl der erhaltenen Zeit/Umsatzkurven zeigt eine sigmoidale Form. Zur Beschreibung einer derartigen Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes von der Reaktionszeit wird i.a. der folgende Zusammenhang herangezogen:

$$\alpha = 1 - \exp (-k \cdot (t - t_0)^n)$$

Dieses Zeitgesetz vereinigt, je nach Größe des Exponenten 'n', mehrere Gesetzmäßigkeiten in sich. Entsprechend der theoretischen Behandlung setzt sich der Exponent n aus zwei Komponenten zusammen. Dies ist zum einen ein Beitrag für die Keimbildung (' β ') und zum anderen ein Beitrag für das sich daran anschließende Keimwachstum (' λ '). Letzteres kann in ein, zwei oder drei Dimensionen erfolgen (Gesetze von Avrami und Erofe'ev (68,69)). Zudem kann das Keimwachstum auch noch durch Diffusion bestimmt werden (70). In Tabelle 8.5 sind mögliche Werte für 'n' und deren Bedeutung innerhalb dieser Theorie zusammengestellt (aus (70)).

Aus dieser Aufstellung ist ersichtlich, daß bei einer formalen Gültigkeit des obigen Geschwindigkeitsgesetzes nur dann im Sinne der zu Grunde liegenden Theorien eindeutige Schlußfolgerungen gezogen werden können, wenn 'n' einen Zahlenwert zwischen '2.5' und '4' annimmt, oder sich als '<1' ergibt. Im ersten Fall liegt dann eine phasengrenzkontrollierte Reaktion im Sinne von Erofe'ev (69) vor und im zweiten Fall eine diffusionskontrollierte Reaktion. Ergeben sich dazwischenliegende Werte für 'n' so kann aus den Bruttoumsatzkurven allein nicht mehr auf die Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes geschlossen werden. Hierfür müßten noch andere Untersuchungen herangezogen werden.

Tabelle 8.5: Zusammenstellung möglicher Werte für 'n' in dem Geschwindigkeitsgesetz $\alpha = -\ln(1 - \alpha) - k \cdot (t - t_0)^n$ und deren Interpretationsmöglichkeiten (entnommen aus (70)).

Modellvorstellung	Phasengrenzkontrollierte Reakt.	Diffusionskontrollierte Reaktion
	$n = \beta + \lambda$	$n = \beta + \lambda/2$
Dreidimensionales Keimwachstum ($\lambda = 3$)		
Keimbildungsgeschwindigkeit		
(1) konstant ($\beta = 1$)	4	2.5
(2) spontan ($\beta = 0$)	3	1.5
(3) abnehmend	3 - 4	1.5 - 2.5
Zweidimensionales Keimwachstum ($\lambda = 2$)		
Keimbildungsgeschwindigkeit		
(1) konstant ($\beta = 1$)	3	2
(2) spontan ($\beta = 0$)	2	1
(3) abnehmend	2 - 3	1.0 - 2.0
Eindimensionales Keimwachstum ($\lambda = 1$)		
Keimbildungsgeschwindigkeit		
(1) konstant ($\beta = 1$)	2	1.5
(2) spontan ($\beta = 0$)	1	0.5
(3) abnehmend	1 - 2	0.5 - 1.5

Auf weitere Einzelheiten der zugrunde liegenden Ansätze kann hier nicht weiter eingegangen werden. Eine mögliche Verknüpfung verschiedener Reaktionsmechanismen erschwert demzufolge eine eindeutige Interpretation experimentell bestimmter Parameter, wenn ausschließlich Bruttoumsatzkurven zur Verfügung stehen.

Im Bezug auf die mathematische Auswertung der experimentellen Daten ergeben sich weitere Probleme.

Um die Geltung eines Zeitgesetzes zu überprüfen, wird üblicherweise dessen linearisierte Form angewendet und mit den entsprechend umgeformten Werten für α und t eine lineare Regression durchgeführt. Da der Exponent i.a. unbekannt ist und zudem auch gebrochene Werte annehmen kann, muß zur Linearisierung $\ln(t)$ gegen $\ln(-\ln(1-\alpha))$ aufgetragen werden. Durch das doppelte Logarithmieren erweist sich dieser Zusammenhang nur noch bedingt aussagekräftig. Insbesondere die geringen Umsatzgrade zu Beginn der Reaktion verlieren dadurch den Einfluß auf die Verfeinerung; so zeigte sich z.B., daß eine Regression mit einem linearen Regressionskoeffizient > 0.999 nach Rückrechnung für 'kleine Werte von α ' eine äußerst schlechte Übereinstimmung zeigte. Gerade dieser Bereich wäre aber bei einem sigmoidalen Kurvenverlauf für die Festlegung des Wertes des Exponenten 'n' von entscheidender Bedeutung.

Diese prinzipiellen Schwierigkeiten lassen sich durch die Verwendung von nichtlinearen Verfeinerungsroutinen umgehen. Im vorliegenden Fall konnte auf das an der Cyber-Rechanlage installierte Programm SPIRAL (71) zurückgegriffen werden. Damit kann das angenommene Zeitgesetz direkt auf die Wertepaare verfeinert werden. Ein dem Korrelationskoeffizienten bei der linearen Regression entsprechender Parameter tritt hier nicht auf. Die Güte der Übereinstimmung wird über den Residualwert R_{gew} angegeben, der ein Maß für die Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Punkten darstellt und dementsprechend möglichst klein werden sollte.

Zur Verfeinerung wurde das folgende Zeitgesetz verwendet:

$$\alpha = 1 - \exp(-k(t - t_0)^n)$$

wobei die Parameter

k = Geschwindigkeitskonstante (h^{-1})

t_o = Induktionsperiode (h)
(wurde nur freigegeben, wenn ein signifikanter Wert auftrat, da sonst die Verfeinerung nur erschwert wird)

n = Exponent

zur Verfeinerung freigegeben wurden. Der Residualwert R_{gew} wurde nach der folgenden Vorschrift berechnet:

$$R_{gew} = \sqrt{\sum (\alpha_{exp} - \alpha_{ber})^2 / \sum (\alpha_{exp})^2} \times 100 \quad (\%)$$

8.4.2 Ergebnisse

8.4.2.1 β -Aluminiumtitanat

Die Zeit/Umsatzkurven aus Abschnitt 8.3.1 wurden nach der beschriebenen Methode verfeinert. Die so ermittelten Parameter und die gewichteten Residualwerte (R_{gew}) sind in Tabelle 8.6 zusammengestellt. Eine Auswahl der verfeinerten Kurvenzüge ist im Anhang 7 zusammengestellt.

Tabelle 8.6: Zusammenstellung der aus einer nichtlinearen Regression auf das Zeitgesetz ' $\alpha = 1 - \exp(-k(t-t_0)^n)$ ' erhaltenen Parameter und gewichteten Residualwerte R_{gew} für die Entmischungsreaktionen des undotierten β - Al_2TiO_5 aus Abschnitt 8.3.1

Temp. (°C)	Geschw.- konstante $k: (\text{h}^{-1})$	Induktions- zeit (h)	Exponent n	Anzahl der Meßpunkte	$R_{\text{gew.}}$ (%)
<u>46h/1460°C</u>					
1000	0.004(6)	0	1.29(39)	7	6.6
1050	0.061(14)	0	1.38(80)	6	7.5
1090	0.046(51)	0	1.27(37)	6	8.3
<u>2h/1680°C</u>					
1000	0.012(16)	8.4	1.30(35)	8	9.5
1050	0.048(53)	0.8	1.33(45)	5	9.5
1090	0.026(61)	1.8	1.75(89)	5	7.0

Die R_{gew} Werte liegen unter 10%. Diese Güte der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Umsatzgraden ist befriedigend. Die Entmischungen lassen sich über die gesamte Reaktion mit dem hier angenommenen Zeitgesetz ' $\alpha = 1 - \exp(-k(t-t_0)^n)$ ' gut beschreiben.

Die Länge der Induktionsperiode wird durch zwei Faktoren, einmal durch die Art der Herstellung des β -Aluminiumtitanates

und zum anderen durch die Zersetzungstemperatur, beeinflusst. Die Entmischung beginnt, ausgehend von dem bei 1460°C hergestellten Aluminiumtitanat, unabhängig von der Entmischungstemperatur ohne nennenswerte Induktionsperioden. Die Entmischung, ausgehend von dem bei 1680 °C hergestellten Aluminiumtitanat, beginnt erst nach einer gewissen Induktionsperiode. Diese ist am längsten bei der niedrigsten Temperatur (1000 °C). Eine genauere Aussage über den Zusammenhang zwischen der Länge der Induktionsperiode und der Entmischungstemperatur ist nur schwer zu machen. Die Verfeinerungen ergäben bei 1050 °C ein Minimum. Da jedoch die Vorbehandlung der Aluminiumtitanate ganz entscheidend für das spezielle Entmischungsverhalten ist, kann aus diesen geringfügigen Unterschieden keine gesicherte Folgerung gezogen werden.

Es ist außerdem zu berücksichtigen, daß für die mathematische Beschreibung der Reaktionen nur eine begrenzte Anzahl an Meßpunkten zur Verfügung stand und der Wert für t_0 relativ unsicher ist. Man könnte daher auch postulieren, daß die Induktionsperioden bei 1050 und 1090 °C innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen sind, während die Induktionsperiode für 1000 °C signifikant länger ist.

Der Exponent 'n' ist im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von den Herstellungsbedingungen für das als Startsubstanz herangezogene $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ im untersuchten Temperaturintervall konstant und ergibt sich zu ca. '1.3'. Der bei der Entmischungsreaktion bei 1090 °C für das bei 1680°C/2h geglühte $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ höhere Wert des Exponenten 'n' von '1.75' liegt vermutlich in einer ungünstigen Lage der Meßpunkte begründet.

Im Rahmen der in 8.4.1 kurz angedeuteten Theorie ist dieser Wert von 'n' nicht zweifelsfrei zu deuten. Vermutlich liegt hier ein fließender Übergang zwischen den zu Grunde gelegten Mechanismen vor.

Die bereits in der qualitativen Beschreibung festgestellte schnellste Entmischungsgeschwindigkeit des bei 1460°C hergestellten β -Aluminiumtitanates für 1050°C findet bei den verfeinerten Geschwindigkeitsgesetzen ihren Ausdruck in dem höchsten Wert für 'k' bei dieser Temperatur. Auch das bei 1680°C hergestellte Aluminiumtitanat weist gemäß der Verfeinerung bei 1050 °C den größten Wert für 'k' auf. Die k-Werte sind allerdings nicht ohne weiteres vergleichbar, da sie sich nicht alle auf den gleichen Wert des Exponenten 'n' beziehen.

Durch das Maximum für 'k' bei 1050 °C kann aus den drei relativ eng benachbarten Temperaturstufen keine sinnvolle Aussage bezüglich der 'Aktivierungsenergie E_A ' getroffen werden. Je nachdem, welche k-Werte für die Bestimmung von ' E_A ' herangezogen werden, ergibt sich für die Entmischungsreaktion eine positive oder eine negative 'Aktivierungsenergie'. Eine diesbezügliche Bestimmung wurde daher nicht durchgeführt.

8.4.2.2 $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$

Die Zeit/Umsatzkurven aus Abschnitt 8.3.2 wurden nach der beschriebenen Methode verfeinert. In Tabelle 8.7 sind die dabei ermittelten Parameter und die gewichteten Residualwerte (R_{gew}) zusammengestellt. Einige Verfeinerungen sind im Anhang 7 graphisch dargestellt.

Tabelle 8.7: Zusammenstellung der aus einer nichtlinearen Regression auf das Zeitgesetz $\alpha = 1 - \exp(-k(t-t_0)^n)$ erhaltenen Parameter und gewichteten Residualwerte R_{gew} für die Entmischungsreaktionen der mit Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanate aus Abschnitt 8.3.2

Temp. (°C)	Dot. grad (Atom%)	Geschw.- konstante $k: (\text{h}^{-1})$	Induktions- zeit (h)	Exponent n	Anzahl der Meßpkt.	R_{gew} (%)
1000	1	0.005(37)	0.7	2.16(46)	8	5.6
	5	0.001(1)	0.0	1.62(15)	9	7.4
	10	0.228(10)	2.8	1.00(25)	9	7.6
	20	0.026(12)	1.1	2.23(9)	5	3.3
1050	1	0.003(2)	0.0	2.63(26)	7	4.0
	5	0.0008(1)	0.01	2.45(5)	7	6.6
	10	0.028(13)	0.0	1.45(5)	6	6.4
	20	0.634(56)	2.4	0.55(6)	6	1.7
1090	1	0.001(1)	0.0	3.21(38)	8	7.7
	5	0.002(2)	0.0	2.20(49)	6	7.4
	10	--				
	20	0.368(48)	0.0	1.00(11)	6	5.1

Die R_{gew} -Werte liegen alle unter 8%. Dies kann als relativ gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Umsatzgraden gewertet werden. Die Entmischungen lassen sich über die gesamte

Umsetzung mit dem angenommenen Zeitgesetz $\alpha = 1 - \exp(-k(t-t_0)^n)$ gut beschreiben.

Die Entmischungsreaktionen von den mit 20 Atom% dotierten Proben fallen insgesamt etwas aus dem Rahmen. Aus den Abbildungen 8.2 a-c war schon zu erkennen, daß diese Proben, im Gegensatz zu den restlichen Proben speziell bei hohen Umsetzungsgraden mit zunehmender Temperatur eher langsamer als schneller abreagieren. Dieses unterschiedliche Verhalten äußert sich auch in den Ergebnissen der Tabelle 8.7. Wie in Kapitel 7.1 bereits angesprochen wurde, ist bei dem Dotierungsgrad '20 Atom%' Cr(3+) damit zu rechnen, daß entweder ein an Cr(3+) übersättigtes Aluminiumtitanatgitter vorliegt oder daß bereits die Cr(3+)-reiche Phase 'Y' (wegen des geringen Anteils in Guinier-Filmaufnahmen noch nicht zu sehen) neben dem mit 17.5 Atom% dotierten Aluminiumtitanat entstanden ist. Beides kann zu einem im Vergleich zu den anderen Dotierungsgraden (diese liegen deutlich innerhalb der Löslichkeitsgrenze) anderen Entmischungsverhalten führen. Die Ergebnisse für den Dotierungsgrad 20 Atom% Cr(3+) sollten daher nicht mit den Ergebnissen für die anderen Dotierungsgrade verglichen werden.

Bei 1000 °C ist lediglich für Dotierungsgrade von 10 und mehr Atom% Cr(3+) eine Induktionsperiode festzustellen. Ab 1050 °C sind innerhalb des verwendeten Zeitrasters keine Induktionsperioden mehr erkennbar.

Für die Dotierungsgrade bis zu 10 Atom% Cr(3+) wächst der Wert von 'n' mit steigender Temperatur und sinkt mit zunehmendem Dotierungsgrad.

Im Rahmen der in Abschnitt 8.4.1 kurz erläuterten Theorie wäre dieses Verhalten so zu deuten, daß mit der Zunahme des Anteils an Cr(3+) im Aluminiumtitanatgitter die Bedeutung von Phasengrenzreaktionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zurückgeht. Mit steigender Temperatur nähme dagegen bei ein und dem selben Dotierungsgrad die Bedeutung von Phasengrenzreaktionen zu.

Mit Ausnahme der Reaktionen des mit 1 Atom% Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanates bei 1050 und 1090 °C liegen die Werte von 'n' in einer Größenordnung, bei der ohne zusätzliche Annahmen bzw. Erkenntnisse über die Reaktion im Rahmen dieser Theorie keine eindeutigen Aussagen über die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte möglich sind. Für die Reaktion des mit 1 Atom% Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanates könnten aus dem Zahlenwert von 'n' als geschwindigkeitsbestimmende Faktoren Keimbildung und anschließendes zweidimensionales Keimwachstum gefolgert werden. Damit könnte der Wert von 'n' bei 1090 °C gedeutet werden. Mit abnehmender Temperatur führt die zunehmende Bedeutung diffusionskontrollierter Schritte nach der in Abschnitt 8.4.1 aufgeführten Theorie zu einer Abnahme des Wertes von 'n'.

Die beobachteten Veränderungen liegen offensichtlich in der Anwesenheit der Cr(3+) Ionen begründet.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten erscheint wegen der unterschiedlichen Zahlenwerde für 'n' als problematisch und wird daher nicht durchgeführt.

8.4.2.3 $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_5$

Die äußerst langsamen Entmischungen der höher dotierten (Al,Fe)-Titanate ließen nur eine Verfeinerung der Zeit/Umsatzkurven für das mit 1 Atom% Fe(3+) dotierte Aluminiumtitanat sinnvoll erscheinen. In Tabelle 8.8 sind die nach der in Abschnitt 8.4.1 erläuterten Methode erhaltenen Parameter für die Entmischungsreaktionen des mit 1 Atom% Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanates zusammengestellt.

Tabelle 8.8: Zusammenstellung der aus einer nichtlinearen Regression auf das Zeitgesetz ' $\alpha = 1 - \exp(-k(t-t_0)^n)$ ' erhaltenen Parameter und gewichteten Residualwerte ^o für die Entmischungsreaktionen des mit 1 Atom% Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanates aus Abschnitt 8.3.3.

Temp. (°C)	Geschw.- konstante k: (h ⁻¹)	Induktions- zeit (h)	Exponent n	Anzahl der Meßpunkte	R _{gew.} (%)
1000	0.001(1)	0.0	1.79(12)	6	3.53
1090	0.013(7)	0.0	1.60(20)	6	6.59

Die Residualwerte (R_{gew.}) deuten eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Zeit/Umsatzkurven an. Die Entmischungen können über die gesamte Umsetzung sehr gut mit dem angenommenen Zeitgesetz ' $\alpha = 1 - \exp(-k(t-t_0)^n)$ ' beschrieben werden.

Ein Induktionsperiode ist für beide Entmischungen im verwendeten Zeitraster nicht festzustellen.

Der Wert des Exponenten 'n' verändert sich innerhalb des verwendeten Temperaturintervalles nicht. Sein Wert von ca. '1.6' läßt allerdings eine zweifelsfreie Interpretation im Rahmen der zu Grunde liegenden Theorie nicht zu. Der Wert läßt eine merkliche Beteiligung diffusionskontrollierter Schritte im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vermuten.

Die Geschwindigkeitskonstante 'k' wächst mit steigender Temperatur. Unter der Annahme, daß zwischen 1000 und 1090°C kein Maximum der Entmischungsgeschwindigkeit vorliegt, wurde unter Verwendung des Gesetzes nach Arrhenius

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_A/RT)$$

die 'Aktivierungsenergie' für die Entmischungsreaktion des mit 1 Atom% Fe(3+) dotierten Aluminiumtitanates berechnet.

Aus den beiden Werten für 'k' ergab sich eine Aktivierungsenergie von ca. 370 kJ/mol. Dieser Wert läge in der gleichen Größenordnung wie der in der Literatur (36) für die Entmischungsreaktion des undotierten Aluminiumtitanates angegebene Wert von 380 ± 20 kJ/mol.

8.4.2.4 $\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_5$

Die Zeit/Umsatzkurven aus Abschnitt 8.3.4 wurden nach der beschriebenen Methode verfeinert. In Tabelle 8.9 sind die damit erhaltenen Parameter und die Residualwerte zusammengestellt.

Tabelle 8.9: Zusammenstellung der aus einer nichtlinearen Regression auf das Zeitgesetz $\alpha = 1 - \exp(-k \cdot (t-t_0)^n)$ erhaltenen Parameter und gewichteten Residualwerte R_{gew} für die Entmischungsreaktionen der mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate aus Abschnitt 8.3.4.

Temp.	Dot.	Geschw.-	Induktions-	Exponent	Anzahl	R_{gew}
(°C)	grad	konstante	zeit		der	
	(Atom%)	k	(h)	n	Meßpkt.	(%)
900	0.9	0.117(119)	6.8(1.9)	0.90(8)	10	11.65
	2.7	0.069(130)	20.0(10.9)	0.70(45)	9	14.55
	4.5	0.283(146)	14.2(8)	0.58(18)	9	10.43
960	0.9	0.271(66)	4.9(3)	1.11(12)	7	1.05
	2.7	0.085(35)	7.0(9)	0.72(17)	10	10.36
	4.5	0.343(139)	6.0(4)	0.50(13)	8	8.55
1000	2.7	0.014(1)	0.0--	2.34(25)	3	5.39
	4.5	0.055(73)	0.0--	1.66(58)	8	4.99
1090	2.7	0.250(114)	0.4(3)	1.49(28)	8	0.03
	4.5	0.561(415)	0.6(5)	1.40(55)	8	3.70

Betrachtet man die Werte der Exponenten n , so fällt auf, daß diese für die Entmischungen bei 900 und 960 °C fast durchwegs Werte < 1 annehmen.

Die Residualwerte sind sehr uneinheitlich und die Fehlerbreiten liegen deutlich über denen der vorangegangenen Verfeinerungen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Zeit/Umsatzkurven befriedigt speziell bei den tieferen Glühtemperaturen 900 und 960 °C nicht.

In Abschnitt 8.4.2.1 wurde bereits angesprochen, daß Exponenten < 1 auf eine ausgeprägte Beteiligung diffusionskontrollierter Vorgänge im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hindeuten. Aus diesem Grunde wurde auf die gemessenen Zeit/Umsatzkurven der mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate ein für die dreidimensionale Diffusion entwickeltes Zeitgesetz angepaßt. Zur Verwendung kam das von Ginstling und Brounshtein (72) abgeleitete Zeitgesetz

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot (t - t_0)$$

Dieser Ausdruck ist nicht geschlossen lösbar. Die Lösung wurde deshalb durch Nullstelleniteration des Ausdruckes

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} - k \cdot (t - t_0) = 0$$

ermittelt. Die Verfeinerung wurde wiederum mit dem Programm 'SPIRAL' durchgeführt, wobei die Parameter

k = Geschwindigkeitskonstante (h^{-1})

und t_0 = Induktionszeit (h)

freigegeben wurden.

In Tabelle 8.10 sind die für diese Verfeinerungen erhaltenen Parameter und Residualwerte zusammengestellt.

Tabelle 8.10: Zusammenstellung der aus einer nichtlinearen Regression auf das Zeitgesetz $1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k(t-t_0)$ erhaltenen Parameter und gewichteten Residualwerte R_{gew} für die Entmischungsreaktionen der mit Co(3+) dotierten Aluminiumtitanate aus Abschnitt 8.3.4

Temperatur (°C)	Dot. grad (Atom%)	Geschw.- konstante k_1 (h ⁻¹)	Induktions- zeit (h)	Anzahl der Meßpunkte	R_{gew} (%)
900	0.9	0.007(2)	7.8(9)	10	13.29
	2.7	0.002(0)	23.1(2.3)	9	13.98
	4.5	0.007(1)	14.0(5)	9	9.64
960	0.9	0.020(1)	5.8(0)	7	0.88
	2.7	0.003(0)	6.3(1)	10	10.64
	4.5	0.005(1)	5.1(9)	8	11.03
1000	2.7	0.025(4)	3.2(1)	8	10.26
	4.5	0.025(3)	2.9(2)	8	4.33
1090	2.7	0.054(7)	1.6(1)	8	4.51
	4.5	0.076(6)	1.1(0)	8	3.23

Die Verfeinerungen nach dem Geschwindigkeitsgesetz für die dreidimensionale Diffusion führen nicht bei allen Entmischungsreaktionen zu besseren Residualwerten als die Verfeinerungen für eine Reaktion mit Keimbildung/Keimwachstum als geschwindigkeitsbestimmende Schritte. Jedoch ist zu bedenken, daß eine Funktion mit drei freigegebenen Parametern (Keimbildung/Keimwachstum) gerade bei den hier relativ wenigen Meßpunkten wesentlich leichter an die experimentellen Werte anzupassen ist, als eine Funktion mit nur zwei freigegebenen Parametern. Bei gleichen R_{gew} Werten ist die Funktion mit der geringeren Anzahl an freigegebenen Parametern

als die bessere Alternative anzusehen. Unter dieser Annahme sind die bei 900 und 960 °C durchgeführten Reaktionen eindeutig besser mit einer dreidimensionalen Diffusion als Geschwindigkeitsgesetz zu beschreiben als mit dem Geschwindigkeitsgesetz für Keimbildung/Keimwachstum. Bei 1000 und 1090 °C ist für die Entmischungsreaktion des mit 2.7 Atom% Co(3+) dotierten Aluminiumtitanates das Geschwindigkeitsgesetz für die dreidimensionale Diffusion vermutlich die schlechtere Beschreibung, während die Entmischung des mit 4.5 Atom% Co(3+) dotierten Aluminiumtitanates wohl noch mit einer dreidimensionalen Diffusion zu beschreiben ist.

Ein weiteres Indiz für die bessere Beschreibung der Entmischungsreaktionen mit einem Zeitgesetz für die dreidimensionale Diffusion ist die bei diesen Verfeinerungen resultierende wesentlich geringere Fehlerbreite für die einzelnen Parameter.

Die Abbildung 8.5 soll die unterschiedlichen Beschreibungen am Beispiel der Entmischungskinetik des mit 4.5 Atom% Co(3+) dotierten Aluminiumtitanates bei 900 °C verdeutlichen. Die Residualwerte deuten auf eine vergleichbare Güte für die Verfeinerungen hin. Bei der Verfeinerung mit dem Geschwindigkeitsgesetz für Keimbildung und Keimwachstum als geschwindigkeitsbestimmende Schritte ergibt sich allerdings für den Exponenten 'n' ein Wert von '0.58'. Dieser unterschreitet den Grenzwert von $n=1$, der sich aus der Theorie für dieses Zeitgesetz ergibt und deutet auf starke Diffusionsanteile im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Für Werte von $n < 1$ läßt sich allerdings aus dem obigen Zeitgesetz kein physikalisch sinnvoller Reaktionsmechanismus mehr ableiten.

Bei einer Beschreibung der Zeit/Umsatzkurven mit dem Zeitgesetz für die dreidimensionale Diffusion läßt sich feststellen, daß die Induktionszeiten innerhalb eines Dotierungsgrades mit steigender Temperatur abnehmen. Dies ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Es läßt sich allerdings kein einfacher Zusammenhang zwischen Dotierungsgrad und Länge der Induktionszeit feststellen. Die längste Induktionszeit ist jeweils für das mit 2.7 Atom% Co(3+) dotierte Aluminiumtitanat zu beobachten.

a) Geschwindigkeitsgesetz: dreidimensionale Diffusion b) Geschwindigkeitsgesetz: Keimbildung/ Keimwachstum

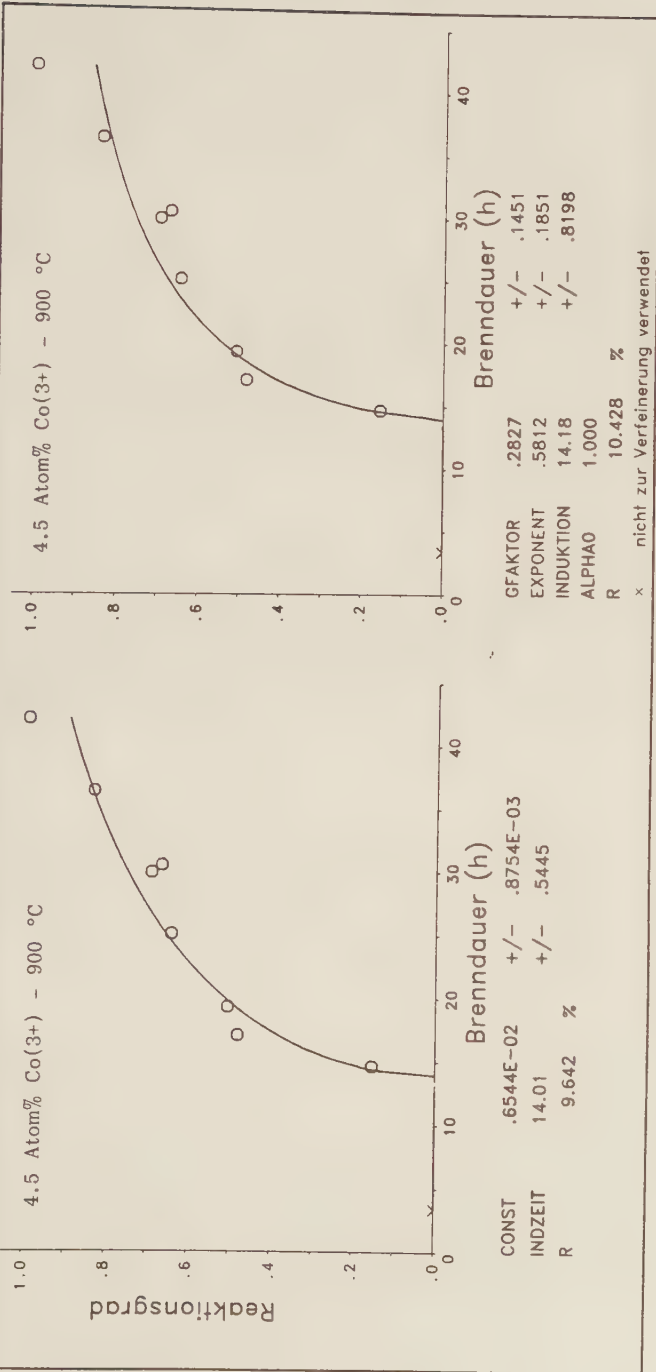


Abbildung 8.5: Illustration zur unterschiedlichen Güte der Verfeinerung. In Abbildung a) wurde auf die Daten das Geschwindigkeitsgesetz für die dreidimensionale Diffusion nach Ginstling und Brounshtein angepaßt, in Abbildung b) das Geschwindigkeitsgesetz für Keimbildung/Keimwachstum. Weitere Erklärung: s.Text.

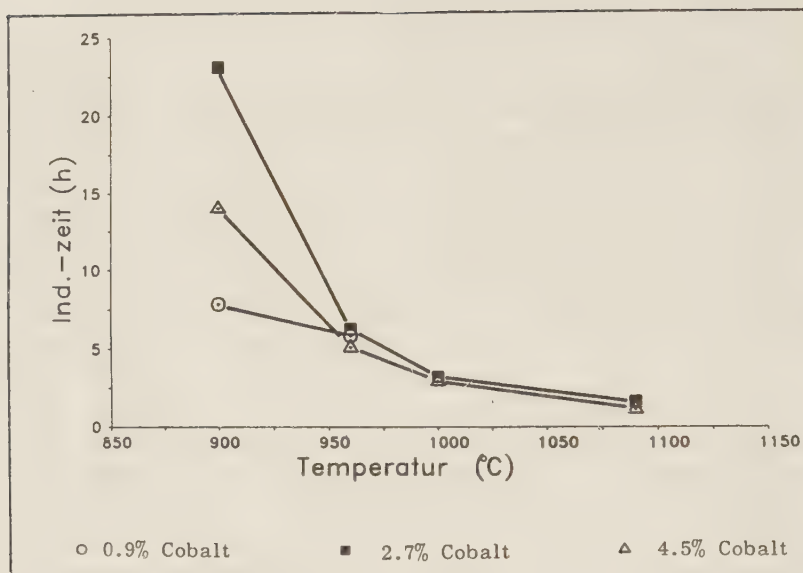


Abbildung 8.6: Induktionszeiten in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad und der Temperatur für die Entmischungsreaktionen der mit Co(3+) dotierten Aluminiumtitanate. Die Werte für die Induktionszeiten entstammen aus der Verfeinerung auf das Geschwindigkeitsgesetz nach Ginstling und Brounshtein – dreidimensionale Diffusion

Innerhalb eines Dotierungsgrades nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient mit steigender Temperatur zu. Auch bei dieser Größe ist kein einfacher Gang mit den Dotierungsgraden festzustellen. Das mit 2.7 Atom% Co(3+) dotierte Aluminiumtitanat weist jeweils die kleinste Geschwindigkeitskonstante 'k' auf.

Aus der Temperaturabhängigkeit von k kann auch bei Festkörperreaktionen aus dem Gesetz von Arrhenius (s. 8.4.2.3) eine 'Aktivierungsenergie' für die Entmischungsreaktion berechnet werden. Die Ermittlung der Parameter k_0 und E_A in dem Gesetz von Arrhenius erfolgte wiederum mittels einer nichtlinearen Regression der vorliegenden Daten auf die Funktion. In Abbildung 8.7 ist eine Gegenüberstellung von experimentellen und berechneten k-Werten für die Entmischungsreaktionen der mit 2.7 und 4.5 Atom% Co(3+) dotierten Aluminiumtitanate zwischen 900 und 1090 °C zu sehen.

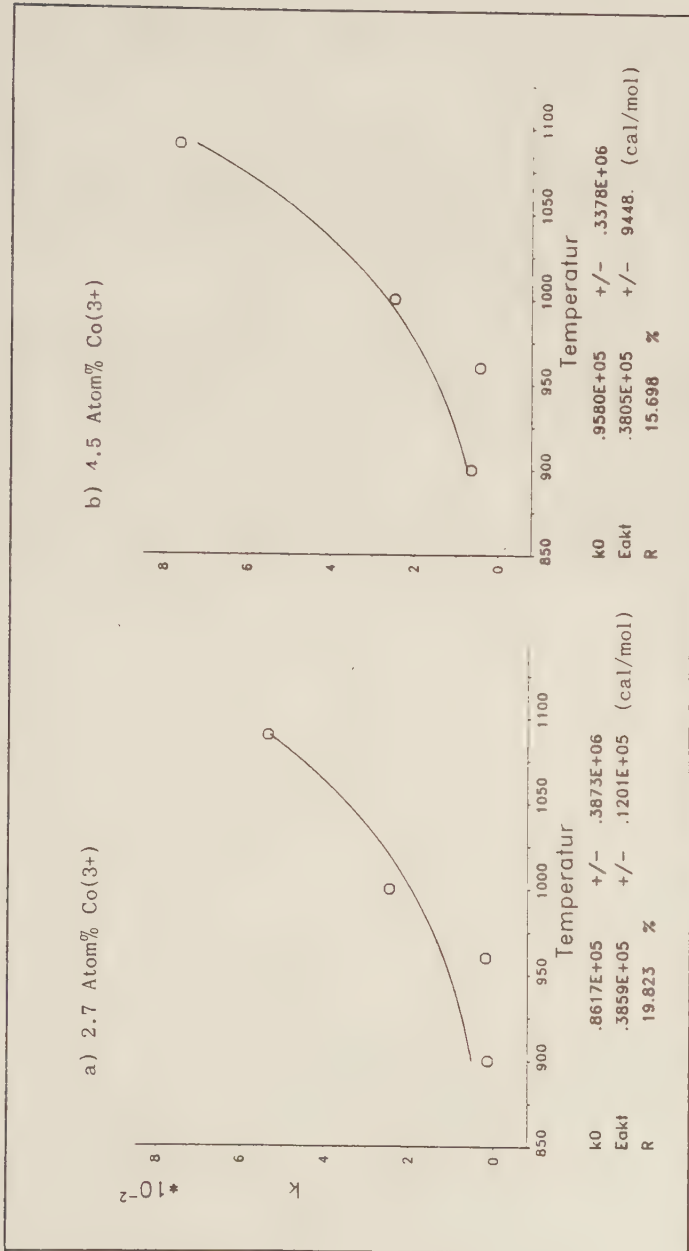


Abbildung 8.7: Die Anpassung des Gesetzes von Arrhenius auf die experimentell ermittelten Werte für 'k' zwischen 900 und 1090°C für die Entmischungen der mit 2.7 (links) und 4.5 Atom% Co(3+) dotierten Aluminiumtitanate. Die Anpassung erfolgte mittels nicht linearer Regression (s. Text). Die Punkte stellen die gemessenen Werte dar, die ausgezogenen Kurven die berechneten Daten.

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten und der angepaßten Funktion ist hinreichend gut. Die Aktivierungsenergie für die Entmischung des mit 2.7 Atom% $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanates ergibt sich daraus zu 162 ± 50 kJ/mol, die des mit 4.5 Atom% dotierten Aluminiumtitanates zu 160 ± 40 kJ/mol. Aus den zwei vorhandenen Werten von k für die Entmischung des mit 0.9 Atom% dotierten Aluminiumtitanates errechnet sich eine Aktivierungsenergie von ca. 280 kJ/mol. Diese Werte liegen alle niedriger als der entsprechende Wert für die Entmischung des undotierten Aluminiumtitanates (ca. 360 ± 20 kJ/mol).

Bei der Entmischung der mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate entstehen aus der einen Startphase 'Aluminiumtitanat' drei neue Phasen: Rutil, Korund und Co-Spinell. Letzterer entsteht unter Reduktion des $\text{Co}(3+)$ zu $\text{Co}(2+)$ und unter Sauerstoffabspaltung. Aus den hier vorliegenden Daten kann allerdings nicht gefolgert werden, ob die Anwesenheit von $\text{Co}(3+)$ die Aluminiumtitanatphase im Vergleich zum undotierten Aluminiumtitanat destabilisiert oder ob hier die Produktseite u.U. wegen einer Entropiezunahme favorisiert wird.

8.5 Diskussion

Nachfolgend sind die wichtigsten Ergebnisse entsprechend den Geschwindigkeitsgesetzen kurz zusammengefaßt.

Tabelle 8.11: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse aus den Verfeinerungen der Geschwindigkeitsgesetze (Kap. 8.4).

Dotierung (Atom%)	Induktionszeiten in Stunden bei einer Rkts.temp von			Beschreibg. nach Geschwindig- gesetz	Exponent n bei einer Reakt.temp von		
	1000	1050	1090 °C		1000	1050	1090°C
keine	8.4	0.8	1.8	(1)	1.3	1.3	1.3
Cr(3+)							
1	0.7	0	0	(1)	2.2	2.6	3.2
5	0	0	0	(1)	1.6	2.5	2.2
10	2.8	0	0	(1)	1.0	1.45	--
(20	1.1	2.4	0	--			)
Fe(3+)							
1	0	0	0	(1)	1.8	--	1.6
5	600	--	300	-	--	--	--
10	700	--	350	-	--	--	--
20	--	--	2000	-	--	--	--
Co(3+)							
2.7	3.2	--	1.6	(2)	--	--	--
4.5	2.9	--	1.1	(2)	--	--	--
	<u>900°C</u>	<u>960°C</u>					
0.9	7.8	5.8					
2.7	23.1	6.3					
4.5	14.0	5.1					

Geschwindigkeitsgesetz (1) : Exponentialgesetz

Geschwindigkeitsgesetz (2) : Dreidimensionale Diffusion

Aus der Übersicht ist zu entnehmen, daß die mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate ein anderes Entmischungsverhalten zeigen als das undotierte, bzw. die mit $\text{Fe}(3+)$ oder $\text{Cr}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate.

Die Entmischung des undotierten Aluminiumtitanates kann mit dem Exponentialgesetz über die gesamte Reaktion gut beschrieben werden; der Exponent n ist unabhängig von der Temperatur. Der Zahlenwert ($n=1.3$) läßt im Rahmen der in 8.4.1 angedeuteten Theorie keine eindeutigen Schlüsse auf die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren zu. Denkbar wäre z.B. wegen der hohen Probedichte eine Beschreibung mit dem Exponentialgesetz, wobei das Fortschreiten der Reaktionsfront vorwiegend diffusionskontrolliert abläuft (Tabelle 8.5/letzte Spalte).

Bei den Dotierungen mit 5 und mehr Atom% $\text{Fe}(3+)$ lassen sich wegen der außerordentlich langen Induktionszeiten und der daran anschließenden langsamen Reaktionen mit dem vorhandenen Datenmaterial keine Geschwindigkeitsgesetze anpassen. Die mit 1 Atom% $\text{Fe}(3+)$ dotierte Probe verhält sich bei der Entmischung ähnlich wie das undotierte Aluminiumtitanat. Der Wert von n ist etwas größer als beim undotierten Aluminiumtitanat, aber ebenso wie bei diesem weitgehend temperaturunabhängig. Der Unterschied ist geringfügig und soll hier nicht weiter diskutiert werden. Allerdings führt bereits dieser geringe Unterschied in der Größe von ' n ' dazu, daß die zugehörigen Werte der Geschwindigkeitskonstanten ' k ' nicht mehr verglichen werden können. So impliziert der Wert für $k(1000^\circ\text{C})$ beim undotierten Aluminiumtitanat ($k=0.012$) eine deutlich schnellere Entmischung als bei dem mit 1 Atom% $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanat ($k = 0.001$). In Wirklichkeit entmischen sich beide Aluminiumtitanate vergleichbar schnell. Aus diesem Grunde sollen die Werte von ' k ' nicht eingehender diskutiert werden.

Die geringen Unterschiede zwischen der Entmischung des mit 1 Atom% $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanates und des undotierten Aluminiumtitanates einerseits, und die extremen Stabilitäten der höher dotierten (Al,Fe)-Titanate andererseits, lassen vermuten,

daß hier thermodynamische Stabilisierung eine Rolle spielt. Wie bereits mehrfach angedeutet wurde, besitzt Fe_2TiO_5 (aus den Oxiden) laut Literatur eine negative Bildungsenthalpie, während die des Al_2TiO_5 (aus den Oxiden) als positiv angegeben wird. Damit würde mit steigendem Gehalt an $\text{Fe}(3+)$ die Bildungsenthalpie des dotierten Aluminiumtitanates immer weniger endotherm. Dies sollte zu einer abnehmenden Triebkraft für die Entmischung führen, zumal die Entropie bei einem Entmischungsvorgang abnehmen sollte.

Die geringen Unterschiede bei den Entmischungen des reinen und des mit 1 Atom-% $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanates im Vergleich zum Verhalten der anderen Dotierungen deuten darauf hin, daß $\text{Fe}(3+)$ für das Aluminiumtitanatgitter am besten verträglich ist. Damit im Einklang steht auch die, im Gegensatz zu den anderen Ionen, unbegrenzte Löslichkeit von $\text{Fe}(3+)$ im Aluminiumtitanatgitter. Eventuell wird die hohe Verträglichkeit des $\text{Fe}(3+)$ im Aluminiumtitanatgitter durch dessen - im high-spin Zustand - symmetrische d^5 -Konfiguration bewirkt. Wie beim $\text{Al}(3+)$ ergibt sich hierfür im Gegensatz zu $\text{Cr}(3+)$ oder $\text{Co}(3+)$ bei einer oktaedrischen Umgebung keine zusätzliche Stabilisierungsenergie. Dadurch könnten $\text{Al}(3+)$ und $\text{Fe}(3+)$ mit geringeren Energieverlusten in die relativ stark verzerrten Sauerstoffoktaeder der Aluminiumtitanatstruktur eingebaut werden.

Das deutlich unterschiedliche Entmischungsverhalten der mit $\text{Cr}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate stimmt in Anbetracht der hier unsymmetrischen d^3 -Konfiguration gut mit den obigen Überlegungen überein. Die Entmischungen können zwar noch mit dem gleichen Exponentialgesetz beschrieben werden, der Wert von 'n' ist jetzt aber temperaturabhängig. Zusätzlich tritt eine Mischungslücke ab 17.5 Atom-% $\text{Cr}(3+)$ auf (s.a. Abschnitt 7.1), die bei der Betrachtung der Entmischungsreaktionen berücksichtigt werden muß. Das formal mit 20 Atom-% $\text{Cr}(3+)$ dotierte (Al,Cr)-Titanat liegt bereits über dieser Löslichkeitsgrenze, so daß hier entweder ein übersättigtes Titanat oder ein Zweiphasensystem vorliegen müßte. Dies konnte anhand der üblichen Guinier-Filmaufnahmen nicht unterschieden werden. In beiden Fällen erscheint allerdings ein direkter

Vergleich mit dem Entmischungsverhalten der geringer dotierten Proben nicht zweckmäßig.

Im Bezug auf die Entmischung der mit maximal 10 Atom-% Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanate sind zwei Tendenzen erkennbar. Zum einen nimmt der Zahlenwert des Exponenten 'n' nach einem Anstieg von 1.3 auf 2.2 beim Übergang vom undotierten zu dem mit 1 Atom-% Cr(3+) dotierten Titanat (1000°C) innerhalb der Dotierungsreihe mit steigendem Cr(3+)-Gehalt ab. Zum anderen zeigt sich bei den einzelnen Dotierungen die Tendenz, daß der Wert von 'n' mit der Reaktionstemperatur zunimmt.

Entsprechend den, dem Geschwindigkeitsgesetz zugrunde liegenden Theorien, könnte die Zunahme des Exponenten 'n' beim Übergang vom undotierten zum mit 1 Atom-% Cr(3+) dotierten Aluminiumtitanat mit einer zunehmenden Bedeutung von Keimwachstumsphänomenen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gedeutet werden. Mit der Größe von 'n' ist entsprechend der Theorie die Dimensionalität des Keimwachstums verknüpft. Die Zunahme des Exponenten 'n' mit steigender Temperatur wäre demnach mit einer Zunahme der Dimensionalität, die Abnahme mit steigendem Dotierungsgrad mit einer Abnahme der Dimensionalität des Keimwachstums in Beziehung zu bringen. Dies deutet gleichzeitig auf einen, im ersten Fall abnehmenden, im zweiten Fall zunehmenden Einfluß von Diffusionsvorgängen.

In diesem Sinn wäre der Wert von 'n' bei der Entmischung der Probe mit 10 Atom-% Cr(3+) bei 1000°C - hohe Dotierung, niedrige Temperatur - , der mit $n = 1.00$ auch ausschließlich mit einer Keimbildung nach 1. Ordnung erklärt werden könnte, durch einen stark diffusionskontrollierten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu deuten (vgl. Tabelle 8.5). Diese Annahme steht damit im Einklang, daß diese Entmischungsreaktion auch mit dem Zeitgesetz für die dreidimensionale Diffusion zufriedenstellend beschrieben werden kann.

Die Entmischungscharakteristika der mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate weichen von den bisher betrachteten merklich ab. Dies ist u.U. nicht nur auf die unterschiedliche Elektronenkonfiguration (d^6), sondern auch auf die geringere Stabilität der Oxidationsstufe $+3$ zurückzuführen. Die Entmischungsreaktionen lassen sich insgesamt hier besser mit dem Geschwindigkeitsgesetz für eine dreidimensionale Diffusion beschreiben. Auch bei der höchsten Temperatur von 1090°C läßt sich eine deutliche Induktionszeit feststellen, die mit sinkender Temperatur zunimmt. Die im Anschluß daran einsetzenden Entmischungsreaktionen verlaufen dann relativ schnell.

Prinzipiell ist es immer problematisch, von theoretisch abgeleiteten, mathematischen Zeitgesetzen auf den tatsächlichen Reaktionsverlauf zurückzuschließen. Dies gilt gleichermaßen für die beiden hier verwendeten Zeitgesetze. Trotzdem ist es natürlich zulässig, die rein mathematische Form der Zeitgesetze und ihre Parameter entsprechend den zugrunde liegenden Theorien im chemischen Sinn zu interpretieren. Damit erscheint zumindest gesichert, daß bei den mit $\text{Co}(3+)$ dotierten Präparaten ein anderer Reaktionsablauf vorliegt. Dabei bietet es sich an, die Ursache in dem bei der Entmischung zwangsläufig ablaufenden Wertigkeitswechsel des $\text{Co}(3+)$ zum $\text{Co}(2+)$ zu suchen, der bei den anderen Dotierungen nicht auftritt. Zum Ladungsausgleich muß dabei Sauerstoff abgespalten werden. Vermutlich ist dieser Prozeß in irgendeiner Form am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. Eine weitergehende Deutung, insbesondere eine Verknüpfung der Sauerstoffabspaltung mit der formal besseren Beschreibung mit einem Diffusionsgesetz, erscheint aufgrund der wenigen Daten als zu spekulativ. Der tatsächliche Reaktionsmechanismus kann nur durch weitergehende Untersuchungen genauer geklärt werden.

Im Bezug auf eine Stabilisierung des dotierten Aluminiumtitanates zeigten sich nur die Dotierungen mit 5 und mehr Atom-% $\text{Fe}(3+)$ erfolgreich. Hier wird, im Gegensatz zu $\text{Co}(3+)$ und $\text{Cr}(3+)$, nicht (nur) eine kinetische Hemmung der Entmischung, sondern vermutlich eine echte thermodynamische Stabilisierung bewirkt.

Weitergehende Auswirkungen der $\text{Fe}(3+)$ -Dotierung konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Allerdings weist die Beobachtung, daß mehr als 100 h in dem hier betrachteten Temperaturbereich getemperte $\text{Fe}(3+)$ -dotierte Aluminiumtitanate bereits zwischen den Fingern pulverisiert werden können, darauf hin, daß die geringe mechanische Festigkeit des β -Aluminiumtitanates unter der Dotierung mit $\text{Fe}(3+)$ zusätzlich leidet. Die erreichte Stabilisierung erscheint damit im Hinblick auf eine technische Anwendung nicht verwertbar zu sein.

9 Strukturuntersuchungen

9.1 Einleitung

Die Untersuchungen in Abschnitt 7 führten zu dem Ergebnis, daß die Dotierung des Aluminiumtitanatgitters mit $\text{Cr}(3+)$ in bezug auf die Vergrößerung der einzelnen Gitterkonstanten eine andere Charakteristik aufweist als die Dotierung mit $\text{Fe}(3+)$ und $\text{Co}(3+)$. So beruht die allgemein feststellbare Volumenzunahme der Elementarzelle bei der Dotierung mit $\text{Cr}(3+)$ nur auf der Ausdehnung der Gitterkonstanten a und b , während die Dotierung mit $\text{Fe}(3+)$ und $\text{Co}(3+)$ zu einer gleichmäßigeren relativen Ausdehnung aller Achsen führt.

Dieses unterschiedliche Verhalten legt die Vermutung nahe, daß die zudotierten Ionen im Aluminiumtitanatgitter unterschiedliche Plätze bevorzugen. Dieser Überlegung sollte mit Hilfe von Strukturanalysen nachgegangen werden.

Aus prinzipiellen Gründen sind Strukturuntersuchungen an Einkristallen solchen an Pulvern aufgrund der höheren Aussagekraft vorzuziehen. Im Laufe dieser Arbeit gelang es allerdings nur von den mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Proben Einkristalle herzustellen. Die dotierten Aluminiumtitanate der beiden anderen Dotierungsreihen fielen nur in Form von Pulvern an.

Die Struktur des undotierten β -Aluminiumtitanates ist bekannt (38). Die dotierten Proben konnten mit dieser Strukturbeschreibung problemlos indiziert werden. Es handelte sich demnach in allen Fällen um isotype Strukturen. Auch die Intensitäten der Reflexmuster zeigten große Ähnlichkeiten; somit sollten sich die Elementarzellen in ihrer Symmetrie und besetzten Atomlagen sehr ähnlich sein. Dies ergab insgesamt eine gute Ausgangsposition für die Durchführung von Pulverprofilanalysen nach Rietveld.

Von einem Einkristall ($\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{1.7}\text{TiO}_5$) konnte eine Einkristalluntersuchung durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden im Anschluß an die der Profilanalysen im Abschnitt 9.3 behandelt.

9.2 Pulverprofilanalysen

9.2.1 Zur Methode der Pulverprofilanalyse

Die Profilanalyse von Pulverdiffraktogrammen zielt ebenso wie die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen darauf hin, die Positionen der Atome in der Elementarzelle zu ermitteln.

Dazu ist es notwendig, die Intensitäten der einzelnen Reflexe zu bestimmen. Bei den Beugungsuntersuchungen an Einkristallen ergeben sich hier kaum Probleme, da die Reflexe meist gut voneinander getrennt auftreten. Bei Pulveraufnahmen hingegen fallen zum einen die Reflexe symmetrieverknüpfter Netzebenen aufeinander und zum anderen treten wegen der geringeren räumlichen Auflösung häufiger Überlappungen auf. Als unmittelbare Meßgröße steht bei den Pulveraufnahmen daher nur noch das Profil zur Verfügung.

Bei der Profilanalyse wird nahezu immer ein Strukturvorschlag vorgegeben und daraus ein theoretisches Profil berechnet. Dieses theoretische Profil wird anschließend durch Optimierung der experimentellen und kristallographischen Parameter bestmöglichst an das gemessene Profil angepaßt. Zentrale Bedeutung bei der Berechnung des theoretischen Profils hat hier, im Gegensatz zu den Einkristalluntersuchungen, die Wahl einer geeigneten mathematischen Funktion, welche die Intensitätsverteilung um die Reflexschwerpunkte möglichst gut wiedergeben kann. Die Art dieser Funktion wird sowohl von der Substanz (Teilchengröße, Verspannung) als auch vom Versuchsaufbau bestimmt. Die Profilverfeinerungsmethode wurde im wesentlichen von Rietveld entwickelt (59). Sie wurde ursprünglich zur Verfeinerung von Neutronenbeugungsaufnahmen eingesetzt. Mittlerweile sind aber auch modifizierte Versionen verfügbar, die Röntgenbeugungsaufnahmen verfeinern können.

Allen Versionen ist gemeinsam, daß die Verfeinerung über die Minimierung der gewichteten Fehlerquadratsumme (FQS)

$$FQS = \sum_{i=1}^n w_i * (Y_{i,obs} - Y_{i,calc})^2$$

über alle Meßpunkte (n) vorgenommen wird (Gauß'sche Methode). Dem Gewichtungsfaktor w_i wird der Reziprokwert der Varianz $1/\sigma_i^2$ des i-ten Meßpunktes zugeordnet. $Y_{i,obs}$ stellt die beobachtete, $Y_{i,calc}$ die berechnete Zählrate am i-ten Meßpunkt dar.

Im Rahmen dieser Arbeit stand zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme ein Pulverdiffraktometer in Guinier-Geometrie zur Verfügung. Diese Apparatur erlaubte die Anfertigung von Präzisions-Diffraktogrammen. Zur Auswertung der Messungen wurde die auf Guinier-Geometrie angepaßte Young-Version 3.2 (60) des Rietveld-programmes eingesetzt.

Zur Beurteilung der Güte der Übereinstimmung zwischen dem berechneten Modell und der Messung werden von dem Programm drei unterschiedliche Residualwerte berechnet:

$$R_p = 100 * \sum_i |Y_{i,obs} - Y_{i,calc}| / \sum Y_{i,obs}$$

$$R_{gew} = 100 * (\sum w_i * (Y_{i,obs} - Y_{i,calc})^2 / \sum Y_{i,obs}^2)^{1/2}$$

$$R_{Bragg} = 100 * \sum_j |I_{j,obs} - I_{j,calc}| / \sum I_{j,obs}$$

$Y_{i,obs}$: Beobachtete Zählrate

$Y_{i,calc}$: Berechnete Zählrate

w_i : $1/\sigma^2 = 1/Y_{i,obs}$

$I_{j,obs}$: Beobachtete Bragg-Intensität

$I_{j,calc}$: Berechnete Bragg-Intensität

R_{gew} ist dem, meist durch einen geringeren Zahlenwert besser erscheinenden R_p aufgrund statistischer Überlegungen vorzuziehen.

Zur Problematik der Residualwerte

Die Güte der Verfeinerung spiegelt sich in der Größe des Residualwertes wider, der bei vollkommener Übereinstimmung den Wert Null annehmen würde. Zur Berechnung werden die gemessenen und berechneten Zählraten herangezogen. Die Zählrate Y_i am Meßpunkt i setzt sich allerdings aus dem durch die Beugungserscheinung bedingten Anteil B_i und dem Untergrund U_i zusammen, also

$$Y_i = B_i + U_i$$

Relevant für die Strukturverfeinerung ist allerdings nur der Anteil B_i . Wie im Anhang gezeigt wird, stellt deshalb der Residualwert nur dann ein sinnvolles Maß für die Übereinstimmung zwischen berechneter Struktur und dem Experiment dar, wenn der Untergrundanteil U_i gegen Null geht. Je höher der Anteil des Untergrundes U_i im Verhältnis zum Beugungsanteil B_i ist, desto niedriger wird der R-Wert bei identischer Strukturbeschreibung. Nach außen scheint der abnehmende R-Wert somit eine immer bessere Übereinstimmung zwischen dem verfeinerten Modell und der realen Struktur anzugeben. Die Erklärung für dieses scheinbar absurde Verhalten liegt darin, daß die Messung insgesamt immer mehr als statistisches Rauschen aufzufassen ist und daher bereits vom Untergrund alleine wiedergegeben wird. Die Modulation des Profils durch die eigentlichen Reflexe verliert mit zunehmendem Anteil des Untergrundes immer mehr an Einfluß auf den R-Wert. Für eine sinnvolle Ermittlung von vergleichbaren Residualwerten sollten daher die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- a) Das Reflexhöhen/Untergrund-Verhältnis sollte möglichst groß sein
- b) Der Untergrund sollte über den gesamten Meßbereich gleichmäßig hoch sein

In den vorliegenden Aufnahmen waren diese Bedingungen aber aufgrund von ausgeprägten Röntgenfluoreszenzerscheinungen nicht gegeben. Um im obigen Sinn vergleichbare R-Werte zu erhalten, wurde

der Untergrund vor der Verfeinerung abgesenkt und begradigt. Die genaue Vorgehensweise wird im folgenden Abschnitt erläutert.

9.2.2 Experimentelles

Die Diffraktogramme wurden an einer Zählrohrapparatur in Guinier-Geometrie angefertigt. Der Aufnahmebereich erstreckte sich von 5 bis 50 Grad Theta, die Schrittweite betrug 0.01 Grad Theta, die Zähldauer pro Schritt 30 sec. Die Lindemann-Kapillare hatte einen Innendurchmesser von ca. 0.25 mm.

Aus organisatorischen Gründen konnten die Proben leider nur mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung vermessen werden. Dies führte bei den mit Chrom, Eisen bzw. Cobalt dotierten Proben allerdings zu ausgeprägten Röntgenfluoreszenzerscheinungen. Die Messungen weisen daher alle einen relativ hohen Untergrund auf. Dieser zeigte zudem keinen linearen Verlauf, sondern stieg zu Beginn und zum Ende des Meßintervalls hin stark an. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 9.1(I) das gemessene Pulverprofil der Probe mit der Zusammensetzung $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$ dargestellt.

Dieser ungünstige Verlauf des Untergrundes wurde im Zuge der Absorptionskorrektur der Meßdaten beseitigt. Zu diesem Zweck wurde dem Untergrund ein Polynom n-ten Grades möglichst gut rechnerisch angepaßt. Für jeden Meßpunkt wurde anschließend eine neue Intensität Y'_{obs} in Form der Differenz

$$Y'_{i,\text{obs}} = Y_{i,\text{obs}} - Y_{i,\text{Polynom}}$$

berechnet. Wie in Abbildung 9.1(II) zu sehen ist, läuft der Untergrund nun über den gesamten Meßbereich hinweg nahezu parallel zur Abszisse und das Reflexhöhen/Untergrund-Verhältnis ist deutlich angewachsen.

Anschließend an diesen Schritt wurden die neuen Intensitäten $Y'_{i,\text{obs}}$ bezüglich der Absorption einer zylinderförmigen Probe korrigiert. Die dazu benötigten Korrekturfaktoren wurden aus

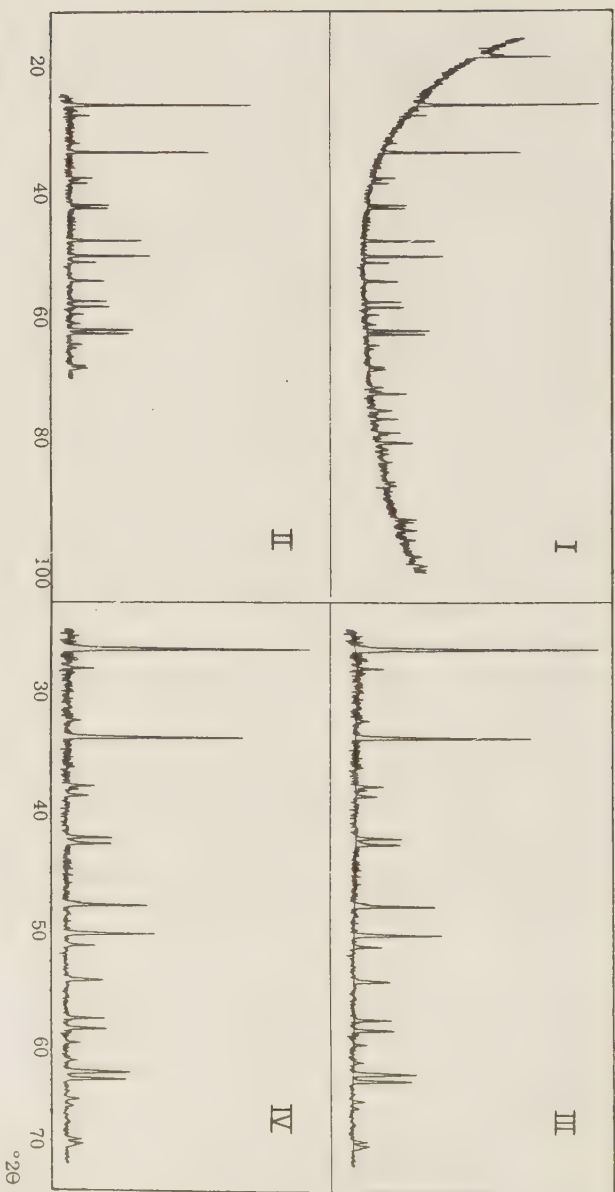


Abbildung 9.1:

- I : Die experimentell gewonnene Guinier-Zählrohraufnahme für die Probe der Zusammensetzung $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$.
- II : Linearisierung des Untergrundes (weiteres: s. Text) und Festlegung des Intervalles für die anschließende Verfeinerung.
- III : Die Guinier-Zählrohraufnahme nach der Durchführung der Absorptionskorrektur.
- IV : Nochmalige Linearisierung des Untergrundes. Die so gewonnenen Daten wurden für die Verfeinerung herangezogen.

den 'International Tables' (31), entsprechend dem jeweiligen Produkt aus linearem Schwächungskoeffizient und Probenradius ' $\mu \cdot r$ ', entnommen. Die Werte für die Beugungswinkel zwischen den tabellierten Winkeln wurden mittels eines Polynoms interpoliert. Die entsprechenden Kurven sind für die drei Messungen im Anhang abgebildet. Durch die Multiplikation wurde der Untergrund wieder angehoben und welliger (vgl. Abb. 9.1.III). Daher wurde die oben beschriebene Prozedur nach Durchführung der Absorptionskorrektur nochmals wiederholt. Dies führte schließlich zu einem Datensatz $Y''_{i,obs}$, mit dem die Verfeinerung durchgeführt wurde. Dieser endgültige Datensatz ist in Abb. 9.1(IV) dargestellt.

Die zweimalige Absenkung und Begradigung des Untergrundes erhöht die Reflexhöhe/Untergrund-Verhältnisse für die stärksten Reflexe von ca. '2' auf Werte von bis zu '20', je nach gemessener Substanz. Zudem wird die Behandlung des Untergrundes im Verfeinerungsprogramm durch den linearen Verlauf erheblich erleichtert. Die Anteile an der Zählrate $Y_{i,obs}$, die auf die Beugungserscheinungen oder Rauschen zurückzuführen sind, werden bei dieser Vorgehensweise nicht verändert.

9.2.3 Vorgaben

Als Strukturvorschlag für die Verfeinerung der dotierten Aluminiumtitanate wurde eine - analog dem undotierten Aluminiumtitanat - orthorhombische Struktur in der Raumgruppe Cmc21 vorgegeben. Als Startwerte für die Atomlagen wurden aus der Veröffentlichung von Morosin und Lynch (38) die Werte für reines β -Aluminiumtitanat übernommen.

Die isotropen Temperaturfaktoren wurden ebenfalls aus dieser Arbeit übernommen, da sich bei einer Freigabe keine physikalisch sinnvollen Werte ergaben. Die verwendeten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

M(1)	$0.35 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$	O(1)	$0.51 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$
M(2)	$0.49 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$	O(2)	$0.56 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$
		O(3)	$0.53 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$

Die Freigabe aller Besetzungszahlen ergab erwartungsgemäß keine sinnvollen Werte. Daher war es notwendig, die Besetzungszahlen zu koppeln. Dabei hätte zum einen die vorgegebene Stöchiometrie, zum anderen die Lagenbesetzung gewahrt bleiben müssen. Eine derartige Verknüpfung der Besetzungszahlen war in der hier verwendeten Version des Young-Programmes aber nicht möglich. Daher wurden eine ganze Reihe von Sätzen von Besetzungszahlen mit unterschiedlicher Verteilung der Kationen auf M(1) und M(2), unter Berücksichtigung der Stöchiometrie, berechnet. Für jeden dieser Sätze wurde dann ein Verfeinerungslauf bezüglich der anderen Parameter durchgeführt und der Gang der Residualwerte verfolgt.

Als Profilfunktion zeigte die sogenannte 'Pseudo-Voigt'-Funktion die beste Übereinstimmung. Die Funktion beschreibt die Reflexform als Summe einer Gauß- und einer Lorentzfunktion:

$$y_{\text{Profil}}(\theta) = (1-\eta) \cdot \text{Gauß}(\theta) + \eta \cdot \text{Lorentz}(\theta)$$

Das Mischungsverhältnis η wurde bei der Verfeinerung freigegeben.

9.3 Verfeinerungen

9.3.1 Verfeinerung von $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$

Die Guinier-Filmaufnahme der untersuchten Probe zeigte phasenreines $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{TiO}_5$. Die Analyse der hochgebrannten Substanz ergab mit 23.2 Gew.-% Aluminium und 11.0 Gew.-% Chrom die entsprechend der eingewogenen Zusammensetzung resultierenden theoretischen Werte (Al: 23.2, Cr: 10.8; $\text{Cr}_{0.4}\text{Al}_{1.6}\text{TiO}_5$).

Im Gegensatz zur Filmaufnahme deuteten sich in der geglätteten Zählrohraufnahme (Abb. 9.6) allerdings an Positionen, bei welchen die Phase 'Y' (vgl. Abschnitt 7.1) intensive Reflexe aufweist, geringe Erhöhungen des Untergrundes an. Dies läßt den Schluß zu, daß bei der eingewogenen Zusammensetzung die Löslich-

keitsgrenze für Cr(3+) im Aluminiumtitanatgitter bereits geringfügig überschritten wurde. Als Zusammensetzung der Aluminiumtitanatphase wurde daher die in Kapitel 7.1 postulierte Grenzzusammensetzung $\text{Al}_{1.66}\text{Cr}_{0.34}\text{TiO}_5$ angenommen. Das überschüssige Cr(3+) sollte dann in dem geringen Anteil an Phase 'Y' gebunden vorliegen.

Nachfolgend sind die für die Absorptionskorrektur benötigten Daten zusammengestellt:

- Pulverdichte	ρ_{exp}	=	0.75 g/cm ³
- Massenschwächungskoeff.	$(\mu/\rho)_{\text{th}}$	=	95.87 cm ² /g
- linearer Schwächungskoeff.	μ_{exp}	=	$\rho_{\text{exp}} \cdot (\mu/\rho)$
- $\mu_{\text{exp}} \cdot r$		=	0.91 1/cm
- Verfeinerungsbereich		=	22.5 - 69.0° 2 θ

Mit den entsprechend korrigierten Daten wurde dann unter schrittweiser Variation der Besetzungszahlen eine Reihe von Verfeinerungen berechnet und die Veränderung des resultierenden Residualwertes verfolgt. Dabei ergab sich für eine bestimmte Verteilung der Kationen der kleinste R_{gew} -Wert. Bei einer genaueren Überprüfung stellte sich allerdings heraus, daß vollkommen andere Sätze von Besetzungszahlen zu genau dem gleichen R-Wert führten. Damit war es aber nicht mehr möglich, aus der Betrachtung der Residualwerte eindeutig auf einen Strukturvorschlag zu schließen.

Ein Grund für diese Mehrdeutigkeit liegt wohl darin, daß die Übergangsmetallkationen Ti(4+) (18e⁻) und Cr(3+) (21e⁻) wegen ihrer ähnlichen Streubeiträge nicht mehr hinreichend unterschieden werden können. Erschwert wird dieses Problem noch dadurch, daß ähnlich wie im $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, bei dem eine statistische Verteilung von Al(3+) und Ti(4+) auf M1 und M2 vorliegen soll (38), auch hier mit einer Verteilung der drei Kationen auf die beiden Lagen gerechnet werden muß. Im Beugungsexperiment mittelt der Röntgenstrahl über die Lagen und registriert letztlich die Elektronendichte, die sich

als Mittelwert für die sich auf der jeweiligen Lage befindlichen Kationen ergibt. Hier geht bei kleinen Beugungswinkeln näherungsweise die Gesamtzahl der Elektronen der jeweiligen Kationen ein. Die unterschiedlichen Ausdehnungen der Kationen machen sich erst bei höheren Beugungswinkeln bemerkbar. Diese Reflexe konnten aber aufgrund ihrer zu geringen Intensität nicht mehr sinnvoll gemessen werden.

Diese Annahme wurde durch die Tatsache bestätigt, daß alle Sätze von Besetzungszahlen, die bei der Verfeinerung zu einem identischen R-Wert führten, die gleichen mittleren 'Elektronenkonzentrationen' auf M(1) bzw. auf M(2) ergaben. Letztere lassen sich wie folgt berechnen:

Elektronenkonzentration auf M(1):

$$Z(M1) = n'_{Al} Z_{Al} + n'_{Ti} Z_{Ti} + n'_{Cr} Z_{Cr}$$

Elektronenkonzentration auf M(2):

$$Z(M2) = n''_{Al} Z_{Al} + n''_{Ti} Z_{Ti} + n''_{Cr} Z_{Cr}$$

wobei gilt

- n' = Besetzungszahl des jeweiligen Ions auf M1
- n'' = Besetzungszahl des jeweiligen Ions auf M2
- Z = Elektronenanzahl des jeweiligen Ions
(Al(3+): $10e^-$, Ti(4+): $18e^-$, Cr(3+): $21e^-$)

Entscheidend für das Ergebnis der Verfeinerung ist das Verhältnis der Streukräfte der Kationen auf M1 relativ zu den Kationen auf M2. Dieses Verhältnis wird bei nicht zu großen Beugungswinkeln gut durch den Quotienten aus den beiden obigen Größen angenähert. Dieser Quotient ' $Z(M2) / Z(M1)$ ' korreliert nun eindeutig mit dem R-Wert. Aus diesem Grund wird im folgenden zuerst die Abhängigkeit des Residualwertes vom Verhältnis der Elektronendichten betrachtet und anschließend eine Eingrenzung der Besetzungszahlen versucht.

Für die folgende Betrachtung wurde die Hilfsgröße

$$\text{eps} = (Z(M2) / Z(M1)) \cdot 1/2$$

definiert. Der Faktor '1/2' gleicht die doppelte Zähligkeit der Lage M2 aus, so daß sich bei einer statistischen Verteilung der Kationen ein Wert für $\text{eps} = 1.0$ ergibt. In Abbildung 9.2 sind die verschiedenen Residualwerte in Abhängigkeit von 'eps' aufgetragen.

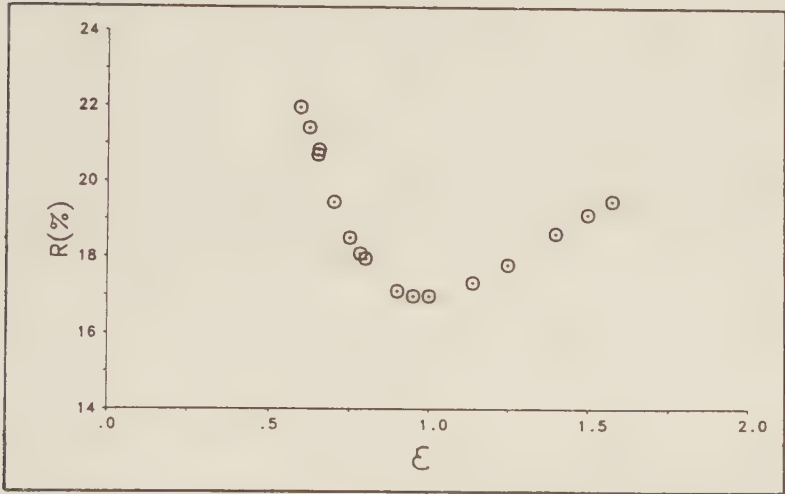


Abbildung 9.2: Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Elektronendichten auf den Lagen M1 sowie M2 und dem Residualwert der mit den jeweiligen Besetzungszahlen durchgeführten Profilverfeinerungen - weitere Erläuterungen siehe Text.

Das Intervall für die möglichen Werte von 'eps' wird von den beiden folgenden Grenzfällen vorgegeben:

eps = 0.595 - größtmögliche Elektronendichte auf M1

$$n'_{Al} : 0.0 \quad n'_{Ti} : 0.1650 \quad n'_{Cr} : 0.0850$$

$$n''_{Al} : 0.4150 \quad n''_{Ti} : 0.0850 \quad n''_{Cr} : 0.0$$

eps = 1.621 größtmögliche Elektronendichte auf M2

$$n'_{Al} : 0.2500 \quad n'_{Ti} : 0.0 \quad n'_{Cr} : 0.0$$

$$n''_{Al} : 0.1650 \quad n''_{Ti} : 0.25 \quad n''_{Cr} : 0.0850$$

Die Kurve durchläuft ein Minimum zwischen $0.95 \leq \text{eps} \leq 1.0$. Mit abnehmendem 'eps' steigen die Residualwerte schneller an, als mit zunehmendem 'eps'. Die Lage des Minimums nahe 1.0 bestätigt die Annahme, daß auch in der vorliegenden Struktur eine ausgeprägte Verteilung der verschiedenen Kationen über beide Lagen vorliegt.

Im folgenden soll nun versucht werden, die Verteilung der Kationen für das 'eps' mit dem besten Residualwert einzugrenzen. Alleine aus dem Wert von 'eps' ist es nicht möglich, über die Definitionsgleichung die sechs unbekannten Besetzungszahlen zu bestimmen. Zusätzlich müssen noch die Bedingungen zum Erhalt der Stöchiometrie sowie der kristallographisch maximal möglichen Lagebesetzung herangezogen werden.

$$1) \quad n'_{Cr} + n''_{Cr} = 0.085$$

$$2) \quad n'_{Al} + n''_{Al} = 0.415$$

$$3) \quad n'_{Ti} + n''_{Ti} = 0.250$$

$$4) \quad n'_{Al} + n'_{Ti} + n'_{Cr} = 0.25$$

$$5) \quad n''_{Al} + n''_{Ti} + n''_{Cr} = 0.50$$

$$6) \quad \text{eps} = \frac{1}{2} \cdot \frac{n''_{Al} Z_{Al} + n''_{Ti} Z_{Ti} + n''_{Cr} Z_{Cr}}{n'_{Al} Z_{Al} + n'_{Ti} Z_{Ti} + n'_{Cr} Z_{Cr}}$$

Da sich Gleichung 5) über die Gleichungen 1)-3) aus Gleichung 4) ergibt - und umgekehrt - stehen insgesamt nur 5 Gleichungen für 6 Unbekannte zur Verfügung. Damit ist das Gleichungssystem nicht eindeutig lösbar. Erst nach Vorgabe einer Besetzungszahl ergibt sich eine eindeutige Lösung für die weiteren Besetzungszahlen. Die Variation der Besetzungszahlen für die verschiedenen Kationen ist dabei nicht beliebig, sondern durch den Wert von 'eps' mehr oder weniger stark eingeschränkt.

In der folgenden Abbildung 9.3 sind die möglichen Variationsbreiten in Abhängigkeit von 'eps' aufgetragen. Die Berechnung erfolgte unter Vorgabe der Besetzungszahlen für Cr(3+) Die Besetzungszahlen für M(2) ergeben sich über die Gleichungen 1)-3) und sind daher nicht abgebildet.

Aus den Abbildungen ist zu entnehmen, daß die Verteilung der Kationen lediglich für die beiden Grenzfälle $\text{eps} = 0.595$ sowie $\text{eps} = 1.621$ eindeutig festgelegt ist. Für alle anderen Werte von 'eps' ergeben sich die möglichen Variationsbreiten aus den, durch die Kurvenzüge eingegrenzten, Ordinatenwerten.

Für die Verteilung der Al(3+)-Kationen ergibt sich insgesamt die geringste Variationsbreite. Bei $\text{eps} = 0.97$ (minimaler R-Wert) liegt die Besetzungszahl auf M(1) zwischen 0.112 und 0.151. Für eine ideal statistische Verteilung ergäbe sich ein Wert von 0.138. Al(3+) scheint demzufolge weitgehend statistisch verteilt vorzuliegen. Dies steht in Übereinstimmung mit der von Morosin und Lynch (38) festgestellten statistischen Verteilung des Al(3+) im undotierten Al_2TiO_5 .

Die möglichen Variationsbreiten für Ti(4+) und Cr(3+) sind wesentlich größer. Für $\text{eps} = 0.97$ kann die Besetzungszahl von Ti(4+) auf M(1) Werte zwischen 0.014 und 0.130 annehmen. Bei einer statistischen Verteilung ergäbe sich ein Wert von 0.0833. Aus

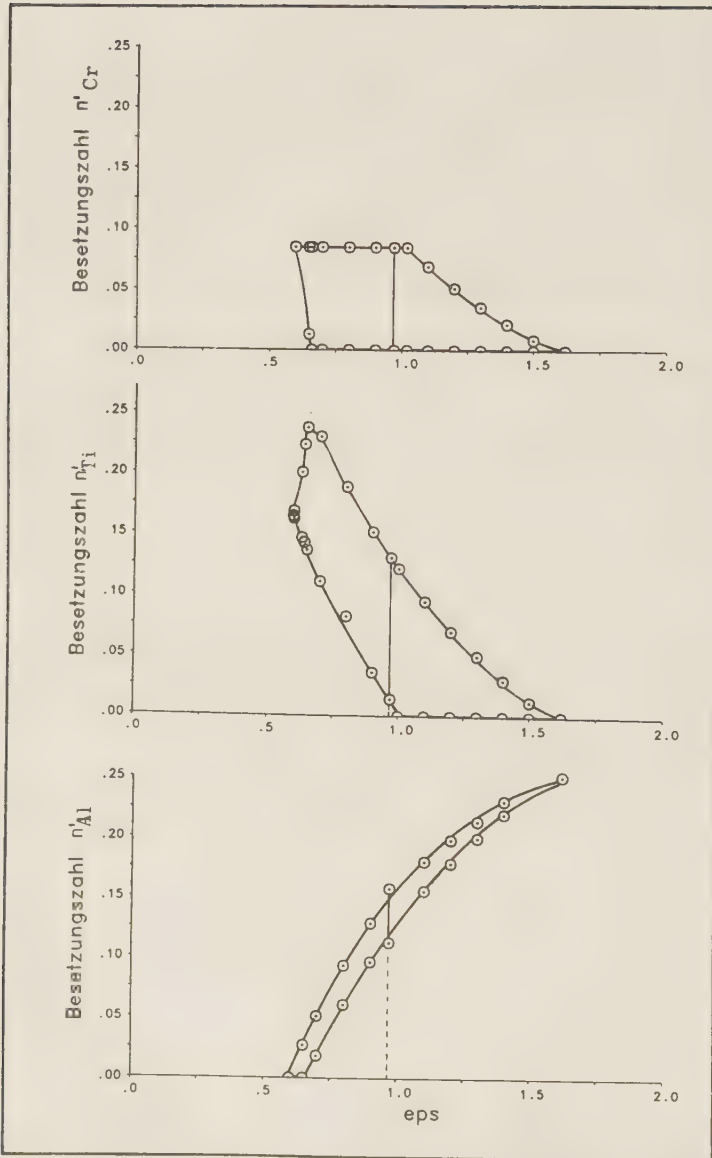


Abbildung 9.3: Abhängigkeit der möglichen Besetzungszahlen der Kationen auf M(1) von ' ϵ_{ps} '

der kleinstmöglichen Besetzungszahl von 0.014 läßt sich folgern, daß $\text{Ti}(4+)$, wenn auch nur zu einem geringen Teil, auch auf $\text{M}(1)$ vorliegen muß.

Wie der Abbildung 9.3 zu entnehmen ist, können die möglichen Besetzungszahlen für $\text{Cr}(3+)$ bei einem $\epsilon_{\text{ps}} = 0.97$ überhaupt nicht eingegrenzt werden. Hier könnte das gesamte $\text{Cr}(3+)$ sowohl auf $\text{M}(1)$ als aber auch auf $\text{M}(2)$ vorliegen.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, daß die Variationen der Besetzungszahlen der verschiedenen Kationen über die Gleichungen 1)-6) voneinander abhängen.

In der Abbildung 9.4 ist das beobachtete und berechnete Pulverprofil für eine Kationenverteilung mit $\epsilon = 0.97$ dargestellt, die verfeinerten Parameter sind in der Tabelle 9.1 zusammengefaßt. Der relativ schlechte Profil-R-Wert von $R_{\text{qw}} = 17\%$ ist wohl auch auf den unruhigen Untergrund zurückzuführen ist. Dieser Aspekt wird im nachfolgenden Abschnitt eingehender behandelt.

Tabelle 9.1: Zusammenstellung der verfeinerten Parameter für die Pulverprofilanalyse von $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$

verfeinert für ein Verhältnis der Elektronenanzahl
auf M1 zu M2 von $\xi = 0.97$

Gitterparameter:

a	363.63	(2)	pm
b	945.95	(6)	pm
c	964.24	(6)	pm

Lageparameter

	x		y		z	
M(1)	0.0	-	0.1910	(9)	0.25	-
M(2)	0.0	-	0.1370	(6)	0.5608	(7)
O(1)	0.0	-	0.7534	(21)	0.25	-
O(2)	0.0	-	0.0506	(14)	0.1154	(13)
O(3)	0.0	-	0.3118	(13)	0.0714	(14)

Asymmetrieparameter

P	1.86	(74)
---	------	------

Profilparameter

η	0.132	(2)
--------	-------	-----

Residualwerte

R_{Bragg}	3.57 %
R_{qw}	17.0 %

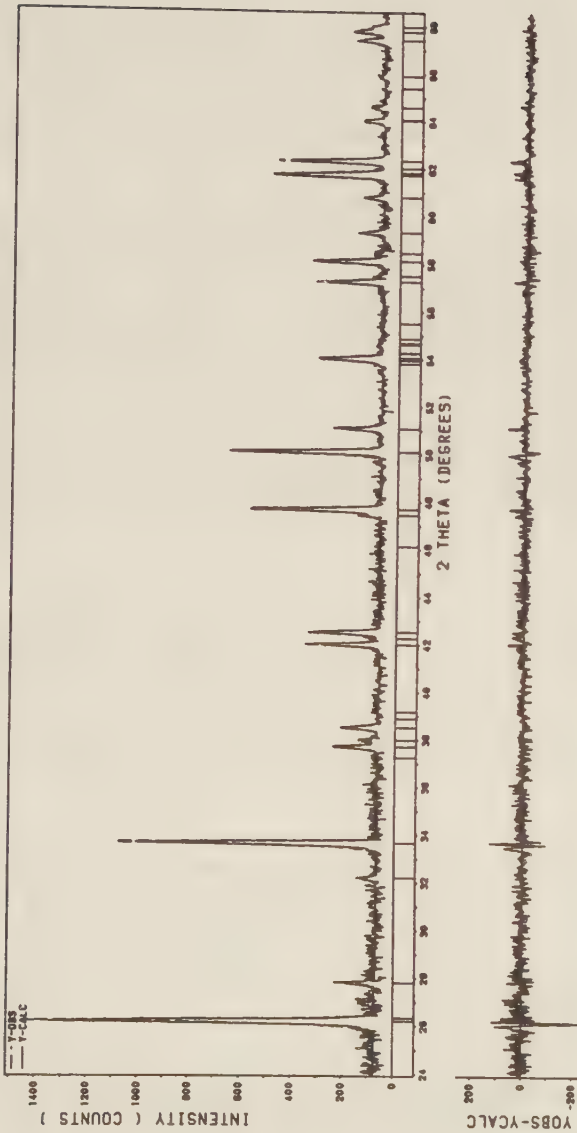


Abbildung 9.4: Pulverprofilanalyse von $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$, berechnet für die Kationenverteilungen mit dem geringsten R_{wp} , bei einem $\chi^2 = 0.97$. Das berechnete Profil entspricht der durchgezogenen, das beobachtete der gestrichelten Linie, unten ist die verbliebene Differenz dargestellt. Die senkrechten Markierungen geben die verfeinerten Reflexlagen wieder.

9.3.2 Zur Höhe des Residualwertes R

Die bei den Pulverprofilanalysen erzielten Profil-R-Werte spiegeln eine schlechtere Übereinstimmung wider, als nach den Werten der Bragg-R-Werte, die sich auf die integralen Reflexintensitäten beziehen, und auch über den visuellen Eindruck zu vermuten ist.

Eine Ursache dafür ist in dem relativ hohen Rauschpegel des Untergrundes zu suchen. Dieser ist eine Folge der ausgeprägten Röntgenfluoreszenzerscheinungen, die auch zu dem vor der Korrektur insgesamt hohen Untergrund führten. Die durchgeführte Subtraktion des Untergrundes ist aber nur in der Lage, das Untergrundniveau abzusenken, die Stärke des Rauschens bleibt hiervon unbeeinflusst. Diese Schwierigkeiten hätten weitgehend vermieden werden können, wenn die Aufnahmen mit einer anderen Wellenlänge durchgeführt worden wären. Es war mir aber leider nicht möglich, die Messungen mit einer anderen Röntgenstrahlung anfertigen zu lassen.

Dieser Einfluß des Rauschpegels auf die Verfeinerung sowie den erreichten R_{qw} -Wert soll nun im folgenden am Beispiel der Messung des $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$ untersucht werden. Dazu wurde der zur Verfeinerung verwendete Datensatz einer Glättungsprozedur unterzogen und anschließend nochmals einem Verfeinerungslauf unterworfen.

Zur Glättung wurde durch eine mathematische Prozedur die Verwendung größerer Blenden simuliert. Dies führt naturgemäß zu einem ruhigeren Untergrund, zum anderen aber zu weniger gut aufgelösten Reflexen. Das Ausmaß der Glättung entsprach daher einem Kompromiß zwischen der damit verbundenen Reflexverbreiterung und dem verbliebenen Rauschpegel.

Die mathematische Prozedur bestand nun darin, daß die Meßdaten einer sog. Faltung mit einer Lorentzfunktion unterzogen wurden. Über die Halbwertsbreite dieser Lorentzfunktion konnte

dabei das Ausmaß der Glättung gesteuert werden. Die Faltung besteht in einer Vielzahl von Integrationen, die Berechnung kann aber durch den Übergang zu den fouriertransformierten Funktionen vereinfacht werden. Im Fourierraum ergibt sich die Faltung nämlich durch eine Multiplikation der Fouriertransformierten. Für die Fouriertransformation und Rücktransformation des Produktes konnte auf Routinen des 'Leibniz'-Rechenzentrums zurückgegriffen werden. Für die Fouriertransformierte der Lorentzfunktion ergibt sich eine einfache Exponentialfunktion e^{-cx} . Je größer die Konstante c gewählt wird, um so schneller fällt die Exponentialfunktion ab. Dies führt zu einer Verminderung der hochfrequenten Anteile im Rauschen und damit zu einer stärkeren Glättung. Die Größe von c , und damit das Ausmaß der Glättung, wurde durch Probieren bestimmt.

In der Abbildung 9.5 ist ein derart geglätteter Datensatz der lediglich Absorptions- und Untergrund-korrigierten Pulveraufnahme der Probe $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$ gegenübergestellt.

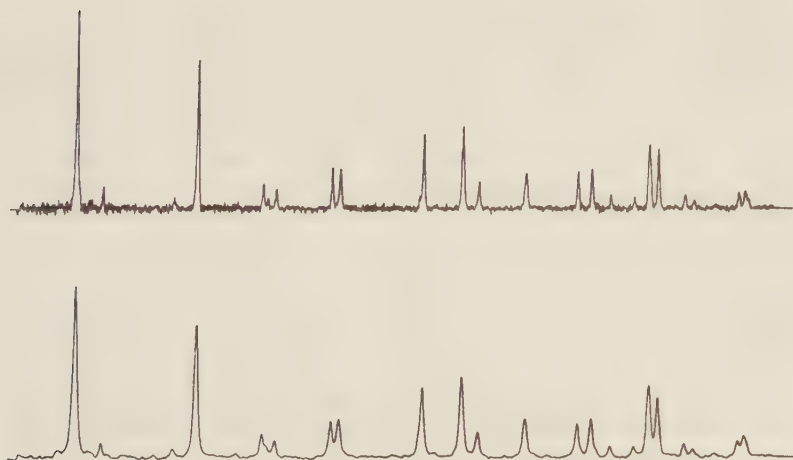


Abbildung 9.5: Die Auswirkung der im Text näher erläuterten Glättung auf den Rauschpegel der Guinier-Zählrohraufnahme von $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$.

Mit dem so gewonnen Datensatz wurde wieder ein Verfeinerungslauf durchgeführt. Die damit erhaltenen kristallographischen Parameter sind in der Tabelle 9.2 den Ergebnissen für das nicht geglättete Pulverprofil gegenübergestellt. In der Abbildung 9.6 sind wiederum das geglättete - beobachtete - sowie das berechnete Pulverprofil dargestellt.

Tabelle 9.2: Vergleich der verfeinerten kristallographischen Parameter für den ursprünglichen und den geglätteten Datensatz der Probe $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$

	ursprünglich			geglättet		
a	363.63(2) pm			363.39(2) pm		
b	945.95(6) pm			945.23(5) pm		
c	964.24(6) pm			963.36(5) pm		
	x	y	z	x	y	z
M1	0.0	0.1910(9)	0.25	0.0	0.1910(4)	0.25
M2	0.0	0.1370(6)	0.5608(7)	0.0	0.1369(3)	0.5599(3)
O1	0.0	0.7534(21)	0.25	0.0	0.7530(9)	0.25
O2	0.0	0.0506(14)	0.1154(14)	0.0	0.0497(6)	0.1153(6)
O3	0.0	0.3118(13)	0.0714(14)	0.0	0.3125(6)	0.0699(6)

Ein weiterer Vergleich der Ergebnisse führte zu den folgenden Beobachtungen:

- Die aus dem geglätteten Datensatz erhaltenen Parameter sind innerhalb der Fehlergrenzen mit den anderen identisch. Das angewendete Verfahren scheint also zulässig zu sein. Die Fehlergrenzen der Parameter fallen bei dem geglätteten Datensatz etwas kleiner aus.

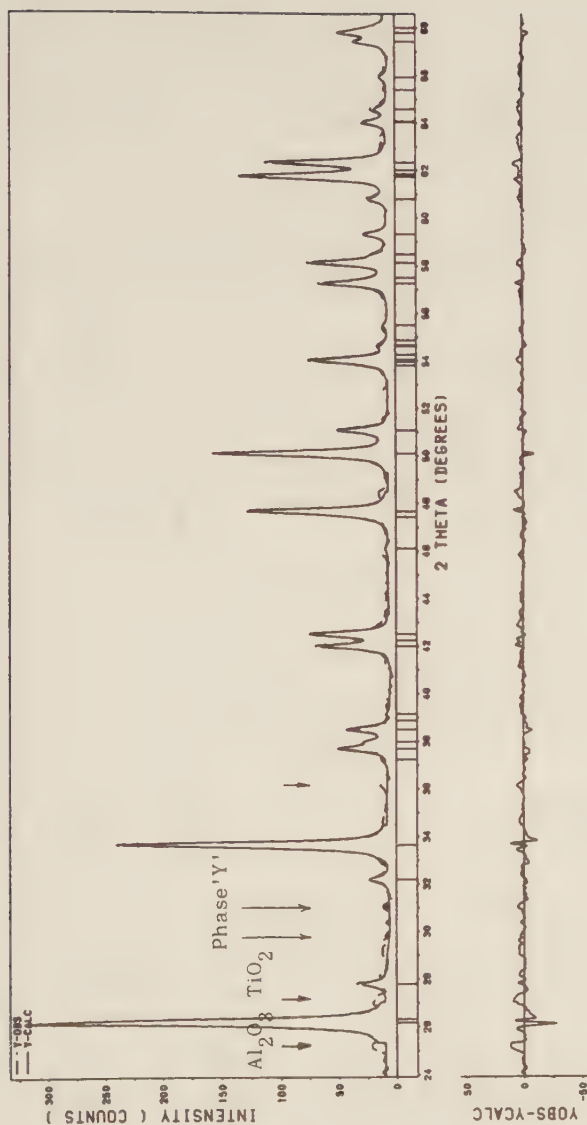


Abbildung 9.6: Pulverprofilanalyse von $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$ - geglätteter Datensatz

berechnet für die Kationenverteilungen mit dem geringsten R_{gw} , bei einem $\mathcal{E} = 0.97$. Das berechnete Profil entspricht der durchgezogenen, das beobachtete - geglättete - der gestrichelten Linie, unten ist die verbliebene Differenz dargestellt. Die senkrechten Markierungen geben die verfeinerten Reflexlagen wieder. In der geglätteten Aufnahme sind nun deutlich Reflexe der Phase 'y' zu erkennen.

- Die aus der Verfeinerung der geglätteten Datensätze für die verschiedenen ϵ -Werte resultierenden Profil-R-Werte R_{qw} nehmen deutlich kleinere Werte an. Die Auftragung von R_{qw} gegen ϵ führt zur gleichen Lage des Minimums, wie sie für den nicht geglätteten Datensatz erhalten wurde. Im Unterschied dazu ist allerdings die Lage des Minimums wesentlich ausgeprägter. Dieser Sachverhalt ist in der Abbildung 9.7 graphisch dargestellt.

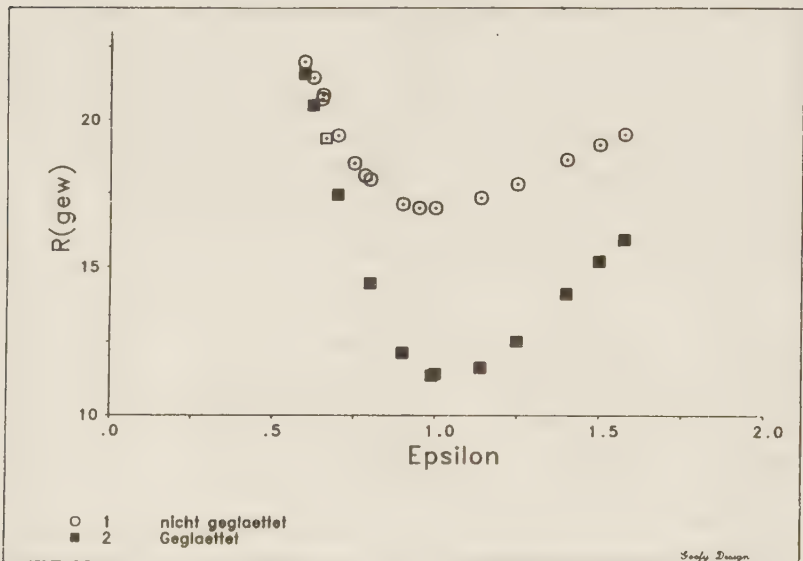


Abbildung 9.7: Pulverprofilanalyse der Probe $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$
Abhängigkeit des erhaltenen Profil-R-Wertes vom Verhältnis der Elektronendichten auf M1 und M2 für die geglätteten sowie die nicht geglätteten Daten.

- Wie in der Abbildung 9.6 festzustellen ist, sind infolge der merklichen Abnahme des Rauschpegels nun im Untergrund deutlich die intensivsten Reflexe der Phase 'Y' sowie von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu erkennen. Diese waren vorher im Rauschen verborgen und konnten

auch auf der Guinier-Filmaufnahme nicht festgestellt werden. Diese Tatsache steht gut mit der entsprechend der Extrapolation der Gitterkonstanten gemachten Annahme in Einklang, daß bei der vorliegenden Chromkonzentration die Löslichkeitsgrenze des Aluminiumtitanates bereits überschritten wurde.

Für die Datensätze der Eisen- und Cobalt-dotierten Proben ergaben sich die gleichen Verhältnisse. Die Profil-R-Werte nahmen infolge der Glättung deutlich ab und die Minima in der Auftragung R_{qw} gegen ϵ sind stärker ausgeprägt. Da sich aber prinzipiell keine neuen Ergebnisse zeigen, wird auf eine explizite Darstellung der Glättung bei diesen beiden Proben verzichtet. Insgesamt läßt sich aus diesen Betrachtungen aber eindeutig ableiten, daß die hohen Profil-R-Werte für die nicht geglätteten Datensätze lediglich durch den hohen Rauschpegel hervorgerufen werden und nicht auf eine fehlerhafte Beschreibung der Systeme zurückzuführen sind.

9.3.3 Verfeinerung von $\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{TiO}_5$

Die Guinier-Filmaufnahme der untersuchten Probe ließ phasenreines $(\text{Fe,Al})_2\text{TiO}_5$ erkennen. Daher wurde zur Verfeinerung die Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{TiO}_5$, entsprechend dem eingesetzten Molverhältnis, zugrunde gelegt.

Die Vorbereitungen der Verfeinerung wurden gemäß den Ausführungen in Abschnitt 9.2 bzw. 9.3.1 durchgeführt. Nachfolgend sind die zur Absorptionskorrektur benötigten Daten zusammengestellt.

- Pulverdichte	ρ_{exp}	=	0.75 g/cm ³
- Massenschwächungskoeffizient	$(\mu/\rho)_{\text{calc}}$	=	89.24 cm ² /g
- linearer Schwächungskoeff.	μ_{exp}	=	$\rho_{\text{exp}} * (\mu/\rho)_{\text{calc}}$
- μ^*r		=	0.8366
- Verfeinerungsbereich			23.5 - 89.24 Grad 2 θ

Bei der Verfeinerung des Pulverprofils dieser Probe ergaben sich die gleichen Probleme wie im vorherigen Abschnitt bei der Behandlung der Cr-dotierten Probe. Daher wurde die gleiche Strategie unter Betrachtung der Verhältnisse der Elektronendichten auf M1 und M2 verwendet. Auch in diesem Fall war eine eindeutige Korrelation zwischen den beiden betrachteten Größen ϵ und R_{qw} festzustellen. (Abbildung 9.8). Im Gegensatz zur mit Cr(3+) dotierten Probe ergab sich hier das Minimum der R-Werte für $\epsilon = 0.83$. Die entsprechende Auftragung der geglätteten R-Werte gegen 'eps' führt zum gleichen Ergebnis.

Aus dem Verlauf der Kurve ließ sich wiederum eine vollständige Entmischung der schweren und leichten Kationen auf die Lagen M1 und M2 ausschließen. Das Minimum für R_{qw} bei $\epsilon = 0.83$ deutet allerdings auf eine deutliche Bevorzugung von M1 durch die schwereren Kationen an. Eine Unterscheidung der beiden schweren

Kationen $Ti(4+)$ und $Fe(3+)$ ist aber hieraus nicht möglich. So führen z.B. die folgenden beiden Verteilungen zum gleichen ϵ -Wert und damit zu identischen Parametern und R-Werten, obwohl das $Fe(3+)$ einmal nur auf M1 und zum anderen nur auf M2 plaziert ist.

$Fe(3+)$ nur auf M1:

M1	Fe: 0.0500	Al: 0.1167	Ti: 0.0832
M2	Fe: 0.0000	Al: 0.3332	Ti: 0.1667

$Fe(3+)$ nur auf M2:

M1	Fe: 0.0000	Al: 0.0855	Ti: 0.1644
M2	Fe: 0.0500	Al: 0.3644	Ti: 0.0855

Für beide Verteilungen ergibt sich der gleiche Wert $\epsilon = 0.83$.

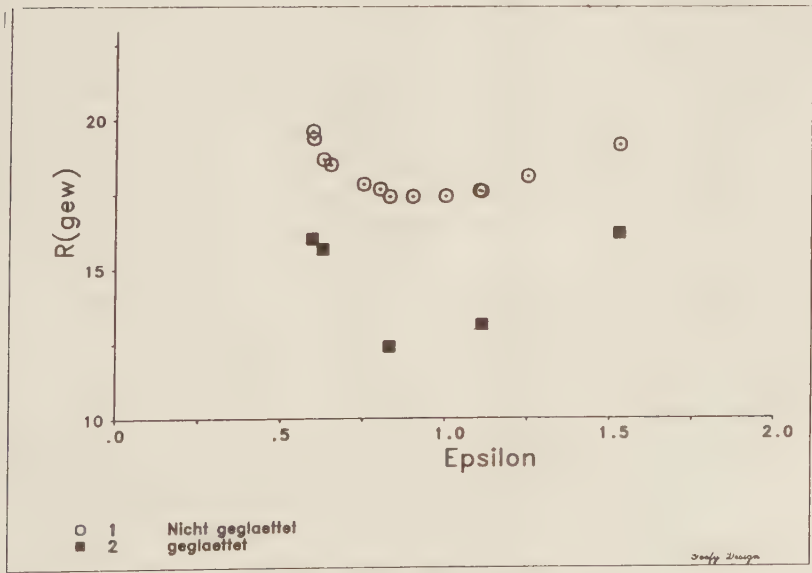


Abbildung 9.8: Abhängigkeit des erhaltenen Profil-R-Wertes vom Verhältnis der Elektronendichten auf M1 und M2 für die geglätteten sowie die nicht geglätteten Daten.

In der Abbildung 9.9 ist das beobachtete und für diesen ϵ -Wert berechnete Pulverprofil dargestellt. In der Tabelle 9.3 sind die verfeinerten Parameter zusammengefaßt.

Tabelle 9.3: Zusammenstellung der verfeinerten Parameter für die Pulverprofilanalyse von $\text{Fe}_{0.20}\text{Al}_{1.80}\text{TiO}_5$

verfeinert für ein Verhältnis der Elektronenanzahl
auf M1 zu M2 von $\epsilon = 0.83$

Gitterparameter

a	360.35	(2)	pm
b	947.20	(6)	pm
c	967.70	(6)	pm

Lageparameter

	x		y		z	
M(1)	0.0	-	0.1892	(8)	0.25	-
M(2)	0.0	-	0.1385	(7)	0.5610	(6)
O(1)	0.0	-	0.7576	(21)	0.25	-
O(2)	0.0	-	0.0509	(15)	0.1132	(14)
O(3)	0.0	-	0.3121	(15)	0.0699	(13)

Asymmetrieparameter

P	8.18	(53)
---	------	------

Profilparameter

η	0.294	(3)
--------	-------	-----

Residualwerte

R_{Bragg}	6.05 %
R_{qw}	17.1 %

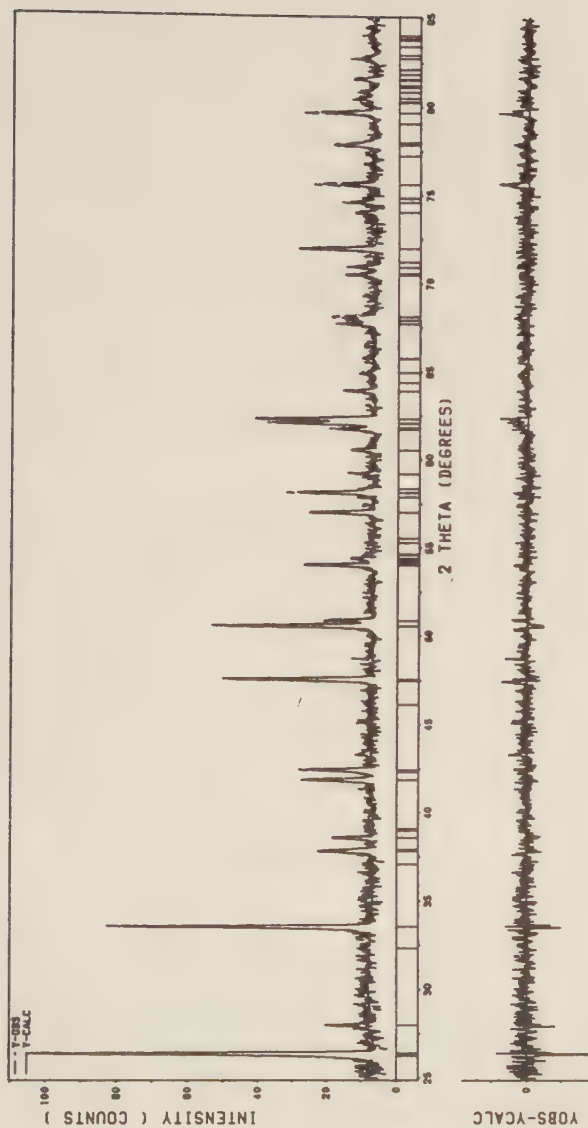


Abbildung 9.9: Pulverprofilanalyse von $\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{TiO}_5$,

berechnet für die Kationenverteilungen mit dem geringsten R_{GW} , bei einem $\epsilon = 0.83$. Das berechnete Profil entspricht der durchgezogenen, das beobachtete der gestrichelten Linie, unten ist die verbliebene Differenz dargestellt. Die senkrechten Markierungen geben die verfeinerten Reflexlagen wieder.

9.3.4 Verfeinerung von $\text{Co}_{0.096}\text{Al}_{1.904}\text{TiO}_5$

Die zur Verfeinerung herangezogene Probe wurde durch Glühen einer mit 10 Atom-% dotierten Ausgangssubstanz hergestellt. Die Guinier-Filmaufnahme ließ neben dem hauptsächlich vorliegenden $(\text{Co},\text{Al})_2\text{TiO}_5$ noch CoAl_2O_4 und Spuren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sowie Rutil erkennen. Die Analyse der hochgebrannten Probe (Abschnitt 4.2) ergab einen Defizit an Cobalt von ca. 10%. Dies alles führt zu einer von dem eingesetzten Molverhältnis abweichenden Zusammensetzung. Im folgenden wurde daher unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Abschnitt 7.3 angenommen, daß das Cobalt in der hier vorliegenden Titanatphase bis zur ermittelten Löslichkeitsgrenze eingebaut wurde, woraus sich die Zusammensetzung $\text{Co}_{0.096}\text{Al}_{1.904}\text{TiO}_5$ ergibt.

Die Absorptionskorrektur wurde wieder in der beschriebenen Art und Weise unter Linearisierung des Untergrundes durchgeführt. Die hierzu benötigten Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

- Pulverdichte	ρ_{exp}	=	0.75 g/cm ³
- Massenschwächungskoeffizient	$(\mu/\rho)_{\text{calc}}$	=	67.33 cm ² /g
- linearer Schwächungskoeff.	μ_{exp}	=	$\rho_{\text{exp}} * (\mu/\rho)_{\text{calc}}$
- μ^*r		=	0.8416
- Verfeinerungsbereich	24.0 - 69.0 Grad		2 θ

Da es sich bei der Cobalt-dotierten Probe um ein Mehrphasengemisch handelte, mußten bei der Verfeinerung einige Bereiche, in denen nennenswerte Intensitäten der anderen Phasen, vor allem des Co-Spinells, auftraten, von der Berechnung ausgeschlossen werden. Diese Vorgehensweise ist im Young-Programm durch die Vereinbarung sogenannter 'excluded regions' vorgesehen.

Auch bei dieser Probe trat wieder das Problem auf, daß die R-Werte nur von dem Verhältnis der Elektronendichten auf M1 und M2 abhängen. Auch hier konnte wieder eine eindeutige Korrelation zwischen R_{qw} und ϵ festgestellt werden (Abbildung 9.10). Das Minimum für R_{qw} ergab sich hier für einen ϵ -Wert von 0.96. Dieses Ergebnis liegt, ähnlich wie bei der Chrom-dotierten Probe, nahe dem Wert $\epsilon = 1.00$, der sich für eine statistische Verteilung der Kationen ergäbe. Ein Versuch, die Kationenverteilung unter Berücksichtigung zusätzlicher Aspekte genauer festzulegen, findet in der anschließenden Diskussion statt.

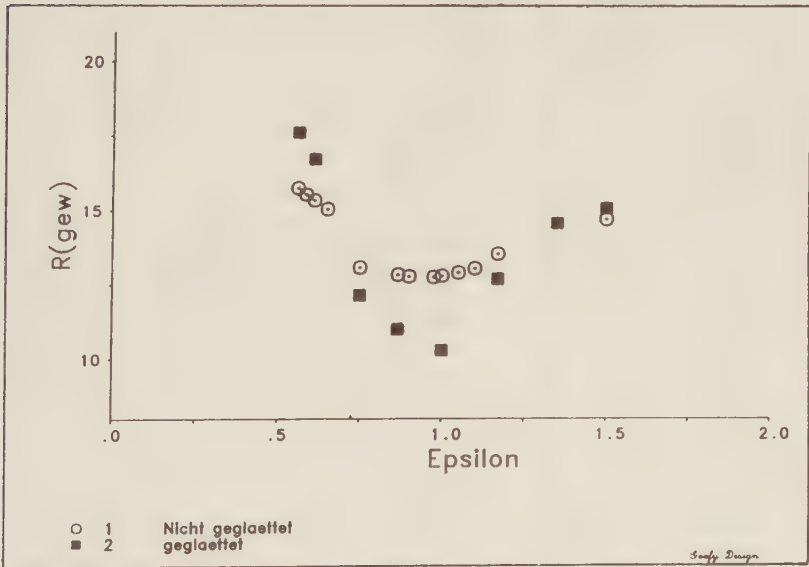


Abbildung 9.10: Abhängigkeit des erhaltenen Profil-R-Wertes vom Verhältnis der Elektronendichten auf M1 und M2 für die geglätteten sowie die nicht geglätteten Daten.

In der Abbildung 9.11 ist das beobachtete und das berechnete Pulverprofil für eine Kationenverteilung mit $\epsilon = 0.96$ dargestellt. Die verfeinerten Parameter sind in der Tabelle 9.4 zusammengefaßt.

Tabelle 9.4: Zusammenstellung der verfeinerten Parameter für die Pulverprofilanalyse von $\text{Co}_{0.096}\text{Al}_{1.904}\text{TiO}_5$

verfeinert für ein Verhältnis der Elektronenanzahl
auf M1 zu M2 von $\epsilon = 0.96$

Gitterparameter

a	360.24	(3)	pm
b	947.21	(7)	pm
c	968.41	(7)	pm

Lageparameter

	x		y		z	
M(1)	0.0	-	0.1918	(9)	0.25	-
M(2)	0.0	-	0.1364	(8)	0.5625	(7)
O(1)	0.0	-	0.7544	(14)	0.25	-
O(2)	0.0	-	0.0483	(14)	0.1132	(13)
O(3)	0.0	-	0.3113	(14)	0.0759	(15)

Asymmetrieparameter

P	4.57	(43)
---	------	------

Profilparameter

η	0.284	(3)
--------	-------	-----

Residualwerte

R_{Bragg}	2.95 %
R_{qw}	12.8 %

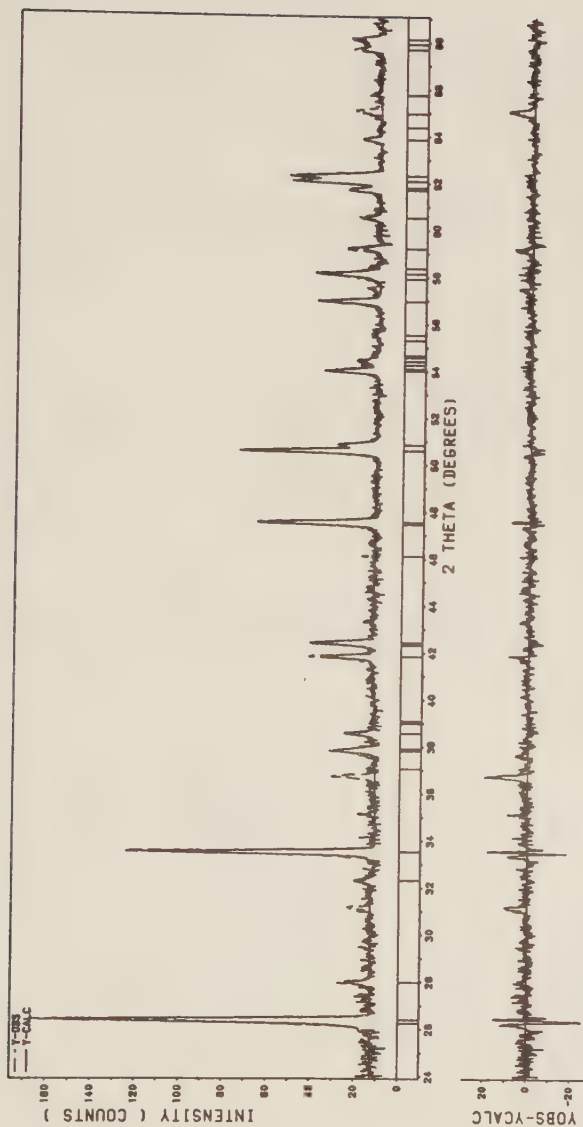


Abbildung 9.11:

Pulverprofilanalyse von $\text{Al}_{1.904}\text{Co}_{0.096}\text{TiO}_5$

berechnet für die Kationenverteilungen mit dem geringsten R_{w} , bei einem $\chi^2 = 0.96$. Das berechnete Profil entspricht der durchgezogenen, das beobachtete der gestrichelten Linie, unten ist die verbliebene Differenz dargestellt. Die senkrechten Markierungen geben die verfeinerten Reflexlagen wieder.

9.4 Einkristallanalyse

Aus den vorangegangenen Abschnitten wird deutlich, daß die Pulverprofilanalyse allein keine näheren Aussagen über die spezielle Verteilung der zudotierten Fremdionen im Aluminiumtitanatgitter ermöglicht.

Aus der Dotierungsreihe mit $\text{Fe}(3+)$ konnten auch Einkristalle gewonnen werden. An einem dieser Einkristalle (eingewogen: 15 Atom% $\text{Fe}(3+)$) wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

9.4.1 Herstellung der Einkristalle

Von allen angesetzten Dotierungsgraden (1 - 5 - 10 - 15 - 20 Atom% $\text{Fe}(3+)$) konnten Einkristalle erhalten werden. Für deren Herstellung wurde jeweils eine geringe Menge der amorphen Ausgangssubstanz zur Entfernung des restlichen Wassergehaltes bei ca. 800 °C gegläht und anschließend bei ca. 1620 °C geschmolzen. Hierfür wurde ein Hochfrequenzofen und die in Kapitel 4.3 beschriebene Anordnung benutzt. Die Schmelze wurde über einen Zeitraum von ca. 2 Stunden in 20-Grad Schritten langsam abgekühlt. Nachdem eine Temperatur von ca. 1400 °C erreicht war, wurde in Wasser abgeschreckt. Auf diese Weise konnten dunkle, stäbchenförmige Kristalle erhalten werden.

Die Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen zeigten, daß es sich in allen Fällen um qualitativ gute Einkristalle handelte. Allerdings wies der aus dem Ansatz für die Dotierung mit 20 Atom% $\text{Fe}(3+)$ erhaltene Einkristall bei hohen Beugungswinkeln eine überproportionale Abschwächung der Beugungsintensitäten auf. Dies deutet auf eine statische Fehlordnung (Auslenkung) der Metallkationen im Koordinationspolyeder hin. Diese Erscheinung ließ es nicht ratsam erscheinen, von diesem Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen, da gerade die hohen Beugungswinkel interessierten.

Die höchste Ausgangsdotierung, deren Einkristall einen 'normalen' Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Beugungswinkel

aufwies, war die mit 15 Atom% Fe(3+).

Die Gitterkonstanten des Einkristalles deuteten allerdings auf eine sehr geringe tatsächliche Dotierung mit Fe(3+) von 3 Atom% hin. Offensichtlich wies Fe_2O_3 unter den Herstellungsbedingungen für den Einkristall eine beachtliche Flüchtigkeit auf. Mit diesem geringen Fe(3+)-Gehalt werden die Chancen, mit der Röntgenstrukturanalyse zu genaueren Aussagen in bezug auf die Verteilung der Fe(3+)-Ionen auf M1 und M2 zu gelangen, natürlich gemindert. Andererseits besteht aber die Möglichkeit, zuverlässige Aussagen über die Verteilung von Al(3+) einerseits und von Ti(4+) und Fe(3+) andererseits zu erhalten.

Die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse erschien auch deshalb gerechtfertigt, um die Aussagekraft der Ergebnisse aus den Profilanalysen besser einschätzen zu können.

9.4.2 Durchführung und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an dem Einkristall der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.06}\text{Al}_{1.94}\text{TiO}_5$

Der Einkristall der Zusammensetzung ' $\text{Fe}_{0.06}\text{Al}_{1.94}\text{TiO}_5$ ' wurde am Vierkreisgoniometer (Abschnitt 4.3) vermessen. Die Daten wurden anschließend absorptionskorrigiert und mit dem Programm ShelX76 (61) verfeinert. Die aus dieser Verfeinerung erhaltenen kristallographischen Daten und die zur Messung relevanten Daten sind in Tabelle 9.5 zusammengestellt.

Die Verfeinerung führte zu einem R_{gew} -Wert von 4.09%. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des Wertes für R_{int} mit 4.92%, ist also sehr gut. In Tabelle 9.6 sind die Atomlagen, die Metall - Sauerstoff Bindungslängen, die Sauerstoff - Sauerstoff Abstände und die Sauerstoff - Metall - Sauerstoff Winkel zusammengestellt.

Tabelle 9.5: Kristallographische Daten für den Einkristall der
Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.06}\text{Al}_{1.94}\text{TiO}_5$

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm
Reflexionsbedingungen	hkl $h+k=2n$ h0l $l=2n$
Gitterkonstanten	a = 359.7 (1) pm b = 944.1 (3) pm c = 964.2 (2) pm V = $327.44 \cdot 10^6$ pm ³
Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	Z = 4
linearer Schwächungskoeff.	41.97 cm^{-1} (MoK α)
Korrekturen	LP-Korrektur numerische Absorptionskorrektur
symmetrieunabhängige Reflexe	943 (aus 1652)
davon $ F < 2.5 \sigma_{ F }$	112 (nicht verwendet)
R _{int.}	4.92 %
θ - Bereich	2 - 50° ω - 2 θ scan h +7/-7 k 0/20 l 0/20
Residualwerte	R = 3.88 % R _w = 3.36 % R _g = 4.09 %
Gewichtungsschema	w = $1/\sigma_{ F }^2$
Wellung der letzten Differenzfouriersynthese	+1.03/-2.50 el 10^6 pm ⁻³
Verhältnis Anzahl der Reflexe / Anzahl der Parameter	N/NP = 831/30 = 27.7

Tabelle 9.6: Die verfeinerten Parameter aus der Röntgenstruktur-analyse des Einkristalls mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.06}\text{Al}_{1.94}\text{TiO}_5$

a = 359.7 (1) pm
b = 944.1 (3) pm
c = 964.2 (2) pm

	x	y	z
M(1)	0	0.1857 (1)	0.25 -
M(2)	0	0.1351 (1)	0.5619 (1)
O(1)	0	0.7576 (2)	0.25 -
O(2)	0	0.0484 (2)	0.1163 (2)
O(3)	0	0.3125 (2)	0.0722 (2)

Besetzungszahlen

	Al	Ti	Fe
M(1)	0.1684 (74)	0.0811 (48)	0.0060 (12)
M(2)	0.3099 (149)	0.1711 (97)	0.0081 (24)

$\epsilon = 0.970$

Fortsetzung von Tabelle 9.6:

Metall-Sauerstoff Abstände (pm):

M(1) - O(2)	182,8(20)
M(1) - O(1)	192,2(7)
M(1) - O(3)	209,1(20)
M(2) - O(2)	181,0(21)
M(2) - O(3)	186,8(6)
M(2) - O(2')	190,3(21)
M(2) - O(1)	207,7(13)
M(2) - O(3)	211,6(21)
M(2') - M(2'')	281,6(13)
M(1) - M(2)	304,5(10)
M(2) - M(2')	306,0(11)
M(1) - M(2')	306,4(9)
M(1') - M(2')	

Winkel zwischen Sauerstoff - Metall - Sauerstoff (grd)

O(3) - M(1) - O(1)	78,34(4)
O(2) - M(1) - O(3)	80,08(8)
O(2) - M(1) - O(2')	89,68(9)
O(2) - M(1) - O(1)	104,50(4)
O(3) - M(1) - O(3')	110,15(9)
O(1) - M(1) - O(1')	138,64(5)
O(2) - M(2) - O(3)	77,80(5)
O(3) - M(2) - O(3)	79,80(7)
O(1) - M(2) - O(3)	79,89(10)
O(2) - M(2) - O(2')	81,37(9)
O(1) - M(2) - O(3)	98,48(8)
O(2) - M(2) - O(3)	90,32(7)
O(1) - M(2) - O(2)	102,34(9)
O(2) - M(2) - O(3)	103,77(6)

Sauerstoff - Sauerstoff Abstände (pm)

O(2) - O(2')	242,2(27)
O(2) - O(3)	252,9(27)
O(1) - O(3)	253,8(14)
O(3) - O(3')	256,2(19)
O(2) - O(2')	257,8(27)
O(3) - O(2)	287,4(21)
O(3) - O(2)	289,4(21)
O(1) - O(2)	296,6(20)
O(1) - O(2')	303,3(26)
O(1) - O(3)	317,6(20)
O(3) - O(3')	324,9(27)

Wie zu erwarten war, unterscheiden sich die, für die mit $\text{Fe}(3+)$ dotierte Struktur, erhaltenen Parameter kaum von den in der Literatur angegebenen Daten (38) für das undotierte Aluminiumtitanat, da trotz der Einwaage entsprechend 15 Atom-% nur ein geringer Dotierungsgrad von 3 Atom-% $\text{Fe}(3+)$ vorlag.

Im Gegensatz zu den Pulverprofilanalysen konnten bei der Einkristallverfeinerung die Besetzungszahlen freigegeben werden. Berechnet man aus den erhaltenen Besetzungszahlen nach der im Abschnitt 9.3 angegebenen Methode das Verhältnis der Elektronendichten auf $M(1)$ und $M(2)$ ($= \epsilon$), so ergibt sich ein Wert von $\epsilon = 0.970$. Dieser Wert deutet eine geringe Bevorzugung der Lage $M(1)$ durch die Übergangsmetallionen $\text{Ti}(4+)$ sowie $\text{Fe}(3+)$ an und zeigt damit die gleiche Tendenz auf, wie sie bei der Profilanalyse der Probe mit 10 Atom-% erhalten wurde. Allerdings kann aufgrund der zu geringen Eisendotierung auch hier nicht auf die Verteilung der $\text{Fe}(3+)$ -Kationen zwischen $M(1)$ und $M(2)$ geschlossen werden. Die relativ großen Standardabweichungen, die für $\text{Al}(3+)$ auf beiden Lagen die Besetzungszahl des $\text{Fe}(3+)$ überschreiten, lassen dies nicht sinnvoll erscheinen. Die Absolutwerte der Besetzungszahlen scheinen hierfür mit einer zu großen Unsicherheit behaftet zu sein. Dies läßt sich auch daraus erkennen, daß die Summen der verfeinerten Besetzungszahlen bezüglich der kristallographischen Lagebesetzung sowie der Stöchiometrie geringfügig von den korrekten Werten abweichen. Der ' ϵ '-Wert sollte davon nur wenig betroffen sein, da er das Verhältnis der Elektronendichten widerspiegelt, die das Programm über die Besetzungszahlen auf die Lagen $M(1)$ und $M(2)$ plziert. Eine entsprechende Korrelation der Besetzungszahlen, die diese Ungenauigkeit verhindern könnte, ist auch in Programm 'ShelX76' nicht vorgesehen.

Schlußfolgerungen

Die gefundenen Umstände zeigen, daß die Röntgenstrukturanalyse für die mit $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanate keine eindeutige Aussage über das Verteilungsmuster der $\text{Fe}(3+)$ -Kationen

im Aluminiumtitanatgitter erlaubt. Die Verfeinerung des hier vermessenen Kristalls mit einem zu geringen Dotierungsgrad ergibt nur unsichere Besetzungszahlen, die Bindungsabstände und Winkel sind im Vergleich zum undotierten Aluminiumtitanat unverändert. Andererseits erscheint eine Untersuchung der höher dotierten Einkristalle vollkommen aussichtslos, da sich hier zusätzlich noch Fehlordnungsphänomene in den Weissenbergaufnahmen erkennen ließen.

Aus der Einkristall-Strukturanalyse lassen sich zusammenfassend die folgenden Schlüsse ziehen:

- 1) Vernachlässigt man den geringen Anteil an $\text{Fe}(3+)$, so ergibt sich für $\text{Al}(3+)$ und $\text{Ti}(4+)$ eine weitgehend statistische Verteilung über die Lagen M(1) und M(2). Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Morosin und Lynch (38) für undotiertes Al_2TiO_5 .
- 2) Die Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse des mit 3 Atom-% $\text{Fe}(3+)$ dotierten, sowie die Pulverprofilanalyse des mit 10 Atom-% $\text{Fe}(3+)$ dotierten Aluminiumtitanates deuten bei Betrachtung der 'eps'-Werte auf die gleiche Tendenz der Kationenverteilungen. Erwartungsgemäß ist der Effekt bei der Pulverprofilanalyse der höher dotierten Probe deutlicher ausgeprägt.
- 3) Die prinzipielle Übereinstimmung der Ergebnisse aus Pulverprofil- und Einkristall-Untersuchungen läßt den Schluß zu, daß die Pulverprofilanalyse trotz der ungünstigen Voraussetzungen verläßliche Ergebnisse liefert.

9.5 Diskussion zur Verteilung der verwendeten Fremdionen im Aluminiumtitanatgitter

Wie in den vorangegangenen Untersuchungen bereits mehrmals festgestellt wurde, unterscheiden sich die mit den verschiedenen Fremdionen dotierten Aluminiumtitanate bezüglich ihrer relativen Ausdehnung der Gitterkonstanten innerhalb der Mischkristallreihe und ihrer Löslichkeit für die Fremdionen erheblich. Die angesprochenen Eigenschaften sind in Tabelle 9.7 nochmals kurz zusammengefaßt.

Tabelle 9.7: Zusammenstellung der relativen Veränderungen der einzelnen Gitterkonstanten der dotierten Aluminiumtitanate und der maximalen Löslichkeiten der Fremdionen im Aluminiumtitanatgitter.

Eigenschaft	Fremdion		
	Cr(3+)	Fe(3+)	Co(3+)
<u>Δ GK/GK (1/Atom%)</u>			
$\Delta a/a$	$6.15 \cdot 10^{-2}$	$3.56 \cdot 10^{-2}$	$6.10 \cdot 10^{-2}$
$\Delta b/b$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$4.38 \cdot 10^{-2}$	$8.65 \cdot 10^{-2}$
$\Delta c/c$	0.0	$4.38 \cdot 10^{-2}$	$11.00 \cdot 10^{-2}$
$\Delta V/V$	$8.88 \cdot 10^{-4}$	$12.52 \cdot 10^{-4}$	$26.38 \cdot 10^{-2}$
<u>Maximale Löslichkeit (Atom%)</u>	17.5	100	4.8

Die drei Übergangsmetallkationen zeigen hier ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Es liegt nahe, dies mit einer unterschiedlichen Verteilung der Kationen im Gitter in Beziehung zu bringen. Aus den Pulverprofilanalysen konnten keine eindeutigen Besetzungszahlen und damit keine eindeutigen Verteilungen für die Fremdionen erhalten werden.

Auch die Ergebnisse aus der Einkristallanalyse deuten auf eine ausgeprägte Verteilung der Kation auf die beiden Lagen.

In Abbildung 9.12 sind die möglichen Variationsbreiten bei den 'eps'-Werten mit dem geringsten Residualwert nochmals zusammengefaßt. Die Unsicherheit der Besetzungszahlen wächst in erster Linie mit dem Fremdionengehalt und ist somit für die Dotierung mit $\text{Co}(3+)$ am geringsten und bei der Dotierung mit $\text{Cr}(3+)$ am höchsten. In keinem der drei Fällen kann die Verteilung des Fremdiones in irgendeiner Weise eingegrenzt werden, sondern es kann sowohl vollständig auf M1 als auch vollständig auf M2 plazierte werden. Eindeutig läßt sich allerdings feststellen, daß $\text{Al}(3+)$ in allen drei Fällen zu einem gewissen Grad von M1 verdrängt wird, wobei dieser Effekt bei der Dotierung mit $\text{Fe}(3+)$ am ausgeprägtesten ist.

Bei den Profilverfeinerungen ergaben sich bei den Läufen mit den besten Residualwerten nicht nur verschiedene Werte von 'eps', sondern auch verschiedene Atomlagen. Diese sollten zu unterschiedlichen Umgebungen der Kationenlagen führen und dadurch unter Umständen einen Einblick in die tatsächliche Verteilung gewähren. Zu diesem Zweck wurden mit dem Programm 'SADIAN' (73) aus den verfeinerten Atomkoordinaten die Bindungsabstände und Winkel berechnet.

Die Änderungen in den Sauerstoff-Sauerstoffabständen liegen meist innerhalb der Fehlergrenzen. Es handelt sich sowohl bei dem Sauerstoffoktaeder um M1 als auch bei dem Sauerstoffoktaeder um M2 um irreguläre Oktaeder, so daß aus den geringen Veränderungen der einzelnen O - O Abstände allein keine wesentliche Erhöhung der Symmetrie resultieren kann. Die Veränderungen deuten lediglich an, daß bei der Dotierung mit 4.8 Atom% $\text{Co}(3+)$ die Koordi-

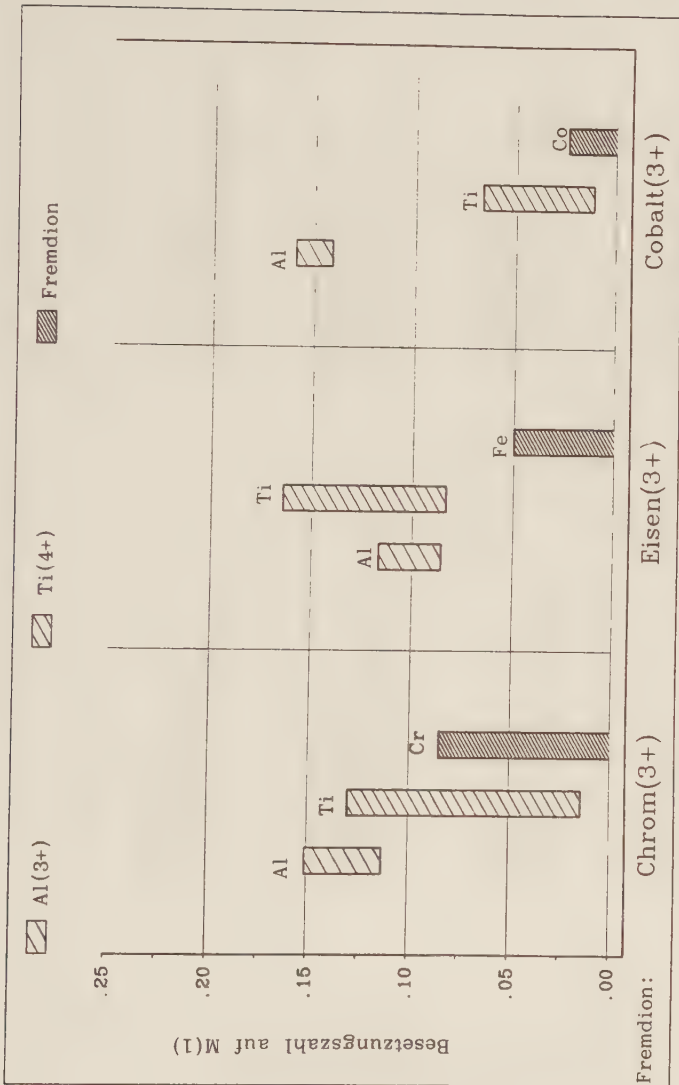


Abbildung 9.12: Mögliche Variationsbreiten der Besetzungszahlen auf M(1) für die einzelnen Ionen. Für die Berechnung wurde jeweils der 'eps'-Wert zugrunde gelegt, bei dem sich der beste Residualwert R_{gew} ergab ('eps' = 0.97 (Dot: Cr(3+), 0.83 (Dot: Fe(3+), 0.96 (Dot: Co(3+))).

nation um M1 geringfügig zu einer höheren Symmetrie tendiert. Bei den Dotierungen mit 10 Atom% Fe(3+) und 17.5 Atom% Cr(3+) tendieren hingegen die Oktaeder um M2 zu einer geringfügig höheren Symmetrie.

Die Abbildung 9.13 zeigt für die einzelnen Dotierungen die mit dem Programm 'SADIAN' berechneten Metall-Sauerstoffbindungslängen in Form eines Säulendiagrammes. Hier ist die gleiche Tendenz wie bei der Betrachtung der Sauerstoff-Sauerstoffabstände zu beobachten, nur sind die Änderungen eindeutig außerhalb der Fehlergrenzen. Die Dotierung mit Co(3+) führt zu einer höheren Symmetrie der Umgebung um M1, während die Dotierung mit Fe(3+) bzw. Cr(3+) zu einer höheren Symmetrie um M2 führt. In allen Fällen wird die Symmetrie so erhöht, daß vier Metall-Sauerstoffbindungen gleich- bzw. beinahe gleichlang werden. Dies führt allerdings nicht, wie leicht vermutet werden könnte, zu Oktaedern, in denen die Äquatorfläche weitgehend quadratisch ist und deren Spitzen (im Sinne einer Jahn-Teller-Verzerrung) einen erhöhten Abstand zur Äquatorebene aufweisen. Wie aus Abbildung 9.14 zu entnehmen, gleichen sich vielmehr je zwei benachbarte Metall-Sauerstoffabstände in der Äquatorebene des verzerrten Oktaeders und die Abstände zwischen dem Metall und den 'axialen' Sauerstoffen an. Es ist außerdem zu erkennen, daß der Winkel ' φ ' zwischen den 'axialen' Sauerstoffen und M1 deutlich kleiner als 180° ist. Daraus ergibt sich eine Umgebung des Metallions, die eher als tetragonal bezeichnet werden könnte. Unter Einbeziehung der beiden weiter entfernten O-Atome ergäbe sich eine '4 + 2'-Koordination des Metallions.

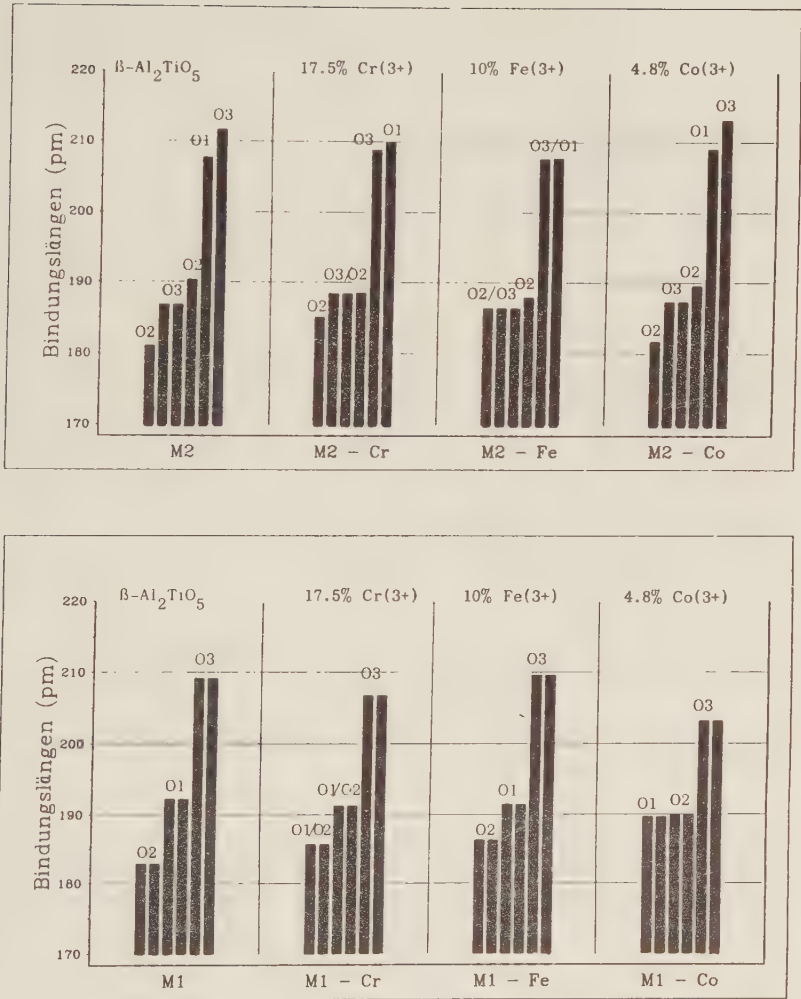
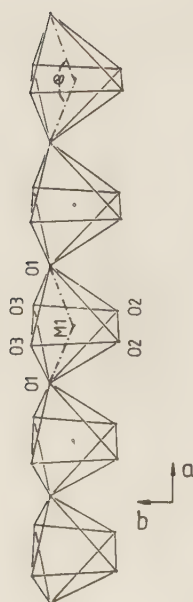


Abbildung 9.13: Die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen für die in Abschnitt 9.3 vermessenen dotierten Aluminiumtitanate. Die Bindungslängen wurden mit dem Programm 'SADIAN' aus den mit Hilfe der Pulverprofilanalyse erhaltenen Parameter berechnet.



Winkel zwischen O1-M1-O1 (φ):

Dotierungsion	Dotierungsgrad (Atom%)	Winkel (grad)
keines	--	138.0
Cr(3+)	17.5	144.0
Fe(3+)	10.0	140.0
Co(3+)	4.8	143.6

Abbildung 9.14: Die Koordination um M1, betrachtet in Richtung der a-Achse.

Die Übergangsmetalle sollten mit ihren teilweise gefüllten d-Schalen eher eine symmetrische Umgebung bevorzugen. Bei der Dotierung mit Co(3+) ist die Wirkung des Fremdions weitestgehend auf die Erhöhung der Symmetrie um M1 beschränkt. Die Dotierungen mit Fe(3+) und Cr(3+) zeigen vorwiegend um M2 eine Erhöhung der Symmetrie. Eine geringe Auswirkung ist jedoch auch in den Umgebungen um M1 festzustellen.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß Co(3+) vorwiegend auf den M1-Lagen vorliegen sollte. Da Fe(3+) und Cr(3+) in den Umgebungen beider Metall-Lagen eine gewisse Änderung der Symmetrie hervorrufen, sollten diese Übergangsmetallkationen

auf beide möglichen Plätze verteilt sein, allerdings ist eine gewisse Bevorzugung von M2 zu vermuten.

Im folgenden soll überprüft werden, ob die hier geführten Überlegungen prinzipiell mit den für die einzelnen Dotierungen im Abschnitt 9.2 gefundenen ϵ -Werten in Einklang gebracht werden können.

Cobalt

Für die Dotierung mit Co(3+) wurde für ϵ ein Wert von 0.96 gefunden, die Veränderungen in den Charakteristiken der Metall - Sauerstoffbindungen deutet auf eine beinahe ausschließliche Besetzung der Co(3+)-Ionen von M1 hin.

Sollen diese beiden Aussagen gleichzeitig gelten, so ist die Verteilung der Al(3+) und der Ti(4+) auf die restlichen Plätze eindeutig bestimmt.

Diese Berechnung ergab die folgende Verteilung:

M(1):	Co: 0.024	Al: 0.1594	Ti: 0.0665
M(2):	Co: 0.0	Al: 0.3165	Ti: 0.1834

Bei gleichzeitiger Geltung der beiden Voraussetzungen ist also ein sinnvoller Verteilungsvorschlag möglich. Gegenüber der 'ursprünglichen' statistischen Verteilung im undotierten Aluminiumtitanat

M(1)	Al: 0.1667	Ti: 0.0834
M(2)	Al: 0.3334	Ti: 0.1667

ist bei der Dotierung mit Co(3+) eine beginnende Bevorzugung von M2 durch Ti(4+) und von M1 durch Al(3+) festzustellen.

Eine Begründung für dieses Verhalten erscheint beim gegenwärtigen Kenntnisstand als zu spekulativ.

Eisen

Für die Dotierung mit 10 Atom% Fe(3+) wurde bei der Linienprofilanalyse für ϵ ein Wert von 0.83 ermittelt, die Veränderung der Metall - Sauerstoffabstände ist vor allem um M(2) zu beobachten. Es wurde die gleiche Berechnung wie bei der Dotierung mit Co(3+) durchgeführt, unter der vereinfachten Annahme, daß Fe(3+) nur auf M(2) verteilt vorliegen soll. Die Annahmen führten zur folgenden Verteilung:

M(1) : Fe: 0.0	Al: 0.0855	Ti: 0.1644
M(2) : Fe: 0.0500	Al: 0.3644	Ti: 0.0855

Auch hier ergibt sich ein physikalisch sinnvoller Verteilungsvorschlag. Die Anwesenheit von Fe(3+) scheint die Entmischung der restlichen Al(3+) und Ti(4+) Ionen zu begünstigen. Dies entspricht der Tendenz, daß Ti(4+) bevorzugt M1 besetzt und Al(3+) bevorzugt M2. Die Entmischung sollte also genau entgegengesetzt verlaufen wie bei der Dotierung mit Co(3+)

Chrom

Aus der Durchführung der Profilanalysen ergab sich ein optimaler Wert für $\epsilon=0.97$. Die Veränderung in der Metall - Sauerstoffabstand - Charakteristik ist vorwiegend um M(2) zu beobachten. Die analoge Berechnung wie oben wurde unter der Annahme durchgeführt, daß das gesamte Cr(3+) nur M2 besetzt. Diese Annahme führte zum folgenden Ergebnis:

M(1): Cr: 0.0	Al: 0.1188	Ti: 0.1311
M(2): Cr: 0.0850	Al: 0.2961	Ti: 0.1188

Wie bei den anderen Proben ergibt sich auch hier eine sinnvolle Verteilungsmöglichkeit. Es deutet sich wie bei der Dotierung mit Fe(3+) an, daß Ti(4+) bevorzugt M1 besetzt, während Al(3+) vorwie-

gend auf M2 plaziert ist. Insgesamt ist eine Bevorzugung der dreiwertigen Ionen für M2 festzustellen, die jedoch weniger ausgeprägt ist als bei der Dotierung mit Fe(3+).

Die aus den Änderungen der Atomabstände abzuleitenden Tendenzen für die Kationenverteilungen stehen mit den in Kapitel 9.3 über die 'eps'-Werte erhaltenen Ergebnisse in Einklang. Für die aufgrund der unterschiedlichen Änderungen der Atomabstände angenommenen Kationenverteilungen ergeben sich bei Voraussetzung des jeweiligen 'eps'-Wertes in allen Fällen physikalisch sinnvolle Sätze von Besetzungszahlen. Da aber der postulierte Zusammenhang zwischen 'Änderung' und Lagebesetzung eine Vereinfachung der komplizierten Verhältnisse darstellt, sollten diese Ergebnisse auch nur die Tendenzen widerspiegeln.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß beide hier angewendeten Röntgenbeugungsmethoden zu einer eingehenden Untersuchung der Struktur von mit dreiwertigen Übergangsmetallkationen (3d) dotierten Aluminiumtitanaten nicht zum Ziel führen. Dies ergibt sich aus der prinzipiellen Schwierigkeit, daß bei zu geringen Dotierungen die Effekte kaum meßbar sind und bei höher dotierten Proben Fehlordnungsphänomene auftreten, die die Untersuchung mittels Beugungsmethoden außerordentlich erschweren. Letzteres ist ein prinzipielles Problem, da das Auftreten interpretierbarer Reflexe erst bei der Beugung an einer Struktur mit hinreichend hoher Ordnung auftreten.

10 Anhang

- 10.1 Ansätze und Beschreibung der Produkte
- 10.2 Die verwendeten Chemikalien
- 10.3 Zur Einfräßtiefe der Probenträger zur Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen
- 10.4 Daten für die Eichgeraden
- 10.5 Zur Berechnung von Domänengrößen
- 10.6 Die Indizierung der Phase 'Y'
- 10.7 Graphische Darstellungen der Anpassung der Geschwindigkeitsgesetze auf die experimentellen Daten
- 10.8 Zusammenhang zwischen Residualwert und Höhe des Untergrundes
- 10.9 Die Interpolation für die Multiplikationsfaktoren für die Absorptionskorrektur

Anhang 1: Die Ansatzgrößen und die Beschreibung der Produkte

Dotierungs- Ion	Dot-gef. bezogen auf Al(3+) (Atom% Fremdion)	Ti(isopr) ₄		Al(isopr) ₃		Fremdion		Farbe des Ansatzes nach Behandlung bei 350 °C oberhalb 1300 °C
		(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	
keines	--	106,36 70,17	359,20 214,91	149,73 100,84	718,40 483,63	-- --	-- --	weiß weiß
Chrom(3+)	1,0	95,44	322,30	133,01	638,20	$\frac{\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1,75}$	6,45	hellblau
	5,0	96,53	326,00	129,09	619,40	8,86	32,60	hellblau
	10,0	86,52	292,20	109,62	525,96	15,89	58,44	blaugrün
	20,0	105,54	356,40	118,86	570,24	38,75	142,56	blaugrün
	n.g.	42,48	149,40	45,78	224,20	19,91	74,70	dunkelgrün
	n.g.	88,23	310,40	88,75	434,60	49,62	186,20	dunkelgrün
	n.g.	40,0	99,90	24,49	119,90	21,30	70,90	türkis
	n.g.	55,0	186,60	18,52	90,70	29,53	110,80	dunkles Türkis
	n.g.	70,0	28,52	12,30	60,20	37,43	140,50	dunkles Türkis
	n.g.	85,0	28,46	6,13	30,00	45,35	170,20	graugrün
	n.g.	97,0	33,23	1,42	7,00	60,43	226,80	dunkles graugrün
	n.g.	97,0	33,23	1,42	7,00	60,43	226,80	graugrün
Eisen(3+)	1,0	100,96	344,5	142,17	682,10	$\frac{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2}{2,96}$	6,90	hellbeige
	5,0	101,37	345,90	136,98	657,20	14,88	34,60	dunkelbeige
	10,0	100,51	34,30	128,67	617,40	29,51	68,60	hellbraun
	15,0	59,35	204,60	71,76	347,80	26,28	61,38	braun
	20,0	91,45	312,10	104,06	499,40	53,70	124,80	braun
	20,0	91,45	312,10	104,06	499,40	53,70	124,80	dunkelgrau

Dotterungs- ion	Dot- gef. bezogen auf Al(3+) (Atom% Fremdion)	Dot- Vorg- bezogen auf Al(3+)	Ti(isopr) ₄ (g) (mmol)	Al(isopr) ₃ (g) (mmol)	Fremdion $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) (mmol)	Farbe des Ansatzes nach Behandlung bei 350 °C oberhalb 130°C				
Cobalt(2+)	1,0	0,9	74,86	258,08	106,5	510,99	1,24	5,11	hellblau	sandfarben
	2,7	3,0	66,76	227,81	91,19	441,95	3,29	13,67	hellblau	hellbraun
	4,5	5,0	75,58	256,10	100,39	460,98	6,16	51,22	mittelblau	braun
	6,3	7,0	24,00	81,90	31,75	150,70	2,76	11,47	blau	reihbraun
	9,0	10,0	111,92	381,90	143,27	687,40	18,36	76,38	dunkelblau	braun mit blauen Punkten
Yttrium(3+)	18,0	20,0	90,06	310,49	103,54	496,78	29,85	124,20	dunkelblau	dunkelbraun mit blauen Punkten
	n.g.	1,0	101,00	348,20	143,69	689,40	$\text{YCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 2,08	6,96	weiß	weiß
	n.g.	5,0	120,27	414,64	164,20	787,81	12,39	41,46	weiß	weiß
	n.g.	10,0	101,14	348,69	130,81	627,63	20,84	69,74	weiß	weiß
	n.g.	20,0	93,56	322,55	107,56	516,10	38,55	129,92	weiß	weiß

Anhang 2

Die verwendeten Chemikalien

Substanz	Reinheitsgrad	Bezugsfirma
Ti(isopr) ₄	97 - 99 %	Merck-Schuchardt
Al(isopr) ₃	98 - 99 %	Merck-Schuchardt
CrCl ₃ x 6H ₂ O	98	Merck
(NH ₄)Fe(C ₂ O ₄) ₂	99.5	Riedel de Haen
CoCl ₂ x 6H ₂ O	99	Riedel de Haen
YCl ₃ x nH ₂ O	99	
1 g YCl ₃ $\cong$ 0.00335 mol Y(3+)*		
(CH ₃) ₄ NOH x 5H ₂ O	98.8	Riedel de Haen

*: gravimetrisch ermittelt als Y₂O₃

Anhang 3:

Zur Eindringtiefe von CuK -Strahlung in Aluminiumtitanatpulver

Für quantitative Messungen ist es nötig, daß der Röntgenstrahl stets gleiche Volumina durchstrahlt; d.h. die Eindringtiefe des Röntgenstrahls soll kleiner sein als die Probendicke.

Die minimale Einfrästiefe wurde für den ungünstigsten Fall - Pulver aus $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ - abgeschätzt. Alle Dotierungionen absorbieren stärker als $\text{Al}(3+)$. Dies führt zu einer geringeren Eindringtiefe.

Um eine maximale Beugungsintensität zu erreichen, muß die Beziehung

$$\mu \cdot t \geq 3.2 \cdot \frac{g}{g'} \cdot \sin \theta \quad (56)$$

erfüllt sein, wobei gilt:

- $g \cdot \mu^* = \mu$ = lineare Absorptionskoeffizient des Probenmaterials
- g = theoretische Dichte des Probenmaterials
- g' = tatsächliche Dichte des Probenmaterials
- t = Probendicke in 'cm' = Einfrästiefe

Für die Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung erhält man folgende Werte:

$$\begin{aligned}\mu^* &= 48.6 \cdot 0.297 + 208 \cdot 0.263 + 11.5 \cdot 0.497 = 74.85 \\ g &= 3.67 \text{ g/cm}^3 \\ g' &= 1.45 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{aus Volumen und Masse abgeschätzt}) \\ \theta &= 18.1 \text{ grad (mittlerer Wert)}\end{aligned}$$

Mit diesen Werten errechnet sich eine minimal notwendige Einfrästiefe von 0.1 mm.

Für die Messungen wurden stets Probenträger mit einer Einfrästiefe von 0.5 mm verwendet.

Anhang 4 : Eichgeraden zur Bestimmung der Phasenzusammensetzungen über die Reflexintensitäten nach der Methode des Inneren Standards (NaCl)

Die Eichgeraden ohne Angabe der Korrelation wurden nicht in Form von Ausgleichsgeraden, sondern durch lineare Interpolation zwischen 0% und 100% Umsetzung erhalten.

Substanz	Aluminiumtitanat			Rutil			α -Aluminiumoxid		
	Steig.	Achs.	Korrel.	Steig.	Achs.	Korrel.	Steig.	Achs.	Korrel.
Al ₂ TiO ₅	0.0138	-0.0028	0.9990	0.0222	-0.003	0.9996	0.0177	-0.0161	0.9986
1% Chrom	0.0160	0	-	0.0235	0	-	0.0162	0	-
5% Chrom	0.0166	0	-	0.0200	0	-	0.0153	0	-
10% Chrom	0.0170	-0.019	0.9991	0.0232	+0.015	0.9982	0.0171	-0.004	0.9989
20% Chrom	0.0169	-0.059	0.9935	0.0174	+0.003	0.9997	0.0137	+0.0	0.9997
1% Eisen	0.0144	-0.007	0.9992	0.0199	+0.017	0.9843	0.0146	+0.019	0.9900
5% Eisen	0.0155	-0.056	0.994	0.0197	-0.015	0.993	0.0140	-0.013	0.993
10% Eisen	0.0168	0	-	*	*	*	*	*	*
20% Eisen	0.0198	0	-	*	*	*	*	*	*
0.9% Cobalt	0.0128	0	-	ZK 0.62/BK 0.98	-	-	ZK 0.62/BK 0.98	-	-
2.7% Cobalt	0.0143	0	-	-	-	-	-	-	-
4.5% Cobalt	0.0160	0	-	ZK 0.62/BK 0.98	-	-	ZK 0.62/BK 0.98	-	-
6.3% Cobalt	0.0176	0	-	-	-	-	-	-	-

* Für höhere Dotierungen mit Fe(3+) ließ sich in dem hier betrachteten Zeitraum keine Zersetzung feststellen

ZK = Zersetzungskinetik / BK = Bildungskinetik, die unterschiedlichen Werte werden durch die unterschiedliche Co(3+) bzw Co(2+) - Verteilung hervorgerufen

Anhang 5:

Bestimmung von Domänenengrößen

Die Berechnung von Domänenengrößen erfolgte nach Bestimmung der Reflexflächen und den Halbwertsbreiten mit der Formel nach Scherrer, korrigiert nach Jones (56). Mit der Korrektur wird angenommen, daß das Apparateprofil mit einer Gaußkurve zu beschreiben ist und der Teilchengrößeneffekt mit einer Lorentzkurve.

Die Domänenengröße L ergibt sich aus dem folgenden Zusammenhang:

$$L = \frac{K \times \lambda}{B_L \times \cos \theta} \quad \text{mit}$$

$$B_L = B \times \left(1 - \left(\frac{B_{Si}}{B} \right)^2 \right), \quad \text{wobei}$$

B_{Si}, B = Halbwertsbreiten des Siliziumreflexes und des Substanzreflexes in 'rad 2θ '

$$K \approx 1$$

λ = Die bei der Messung verwendete Wellenlänge

Der zur Reflexverbreiterung beitragende Anteil der Verspannung kann bei der vorliegenden Meßgenauigkeit nicht vom Anteil der Kristallitgröße getrennt werden. Als B_{Si} wurde die aus einer Aufnahme einer Siliziumeichscheibe gemessene Halbwertsbreite des 111 - Reflexes herangezogen.

Anhang 6:

Indizierung der Guinier-Filmaufnahme der Phase 'Y' mit der Zusammensetzung $\text{'Al}_{1.18}\text{Cr}_{0.82}\text{TiO}_5$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).

h	k	l	2 θ (obs) (grd)	2 θ (calc) (grd)	2 θ (diff) (grd)	d(obs) (pm)	d(calc) (pm)
0	1	2	20,585	20,614	-0,023	431,1	430,5
0	3	1	29,083	29,089	-0,007	306,8	306,7
2	1	0	29,386	29,350	0,036	303,7	304,1
-1	0	3	31,076	31,053	0,024	287,5	287,8
2	2	1	34,925	34,904	0,021	256,7	256,8
-1	3	2	36,210	36,171	0,039	247,9	248,1
-2	2	2	38,318	38,346	-0,028	234,7	234,5
1	0	4	40,226	40,230	-0,004	224,0	224,0
1	2	4	44,521	44,511	0,010	203,3	203,4
2	4	2	50,970	50,981	-0,011	179,0	179,0
3	3	0	51,219	51,227	-0,008	178,2	178,2
-1	2	5	53,021	53,022	-0,001	172,6	172,6
0	1	6	58,364	58,369	-0,004	158,0	158,0
3	3	3	59,573	59,578	-0,005	155,1	155,0
4	1	2	62,044	62,016	0,023	149,4	149,5
-1	5	4	63,061	63,097	-0,036	147,4	147,3
-2	6	2	67,575	67,572	0,003	138,6	138,6
3	4	4	70,907	70,921	-0,014	132,9	132,9
-1	4	6	71,988	71,972	0,015	131,2	131,2
2	8	3	92,331	92,279	0,052	106,9	106,9

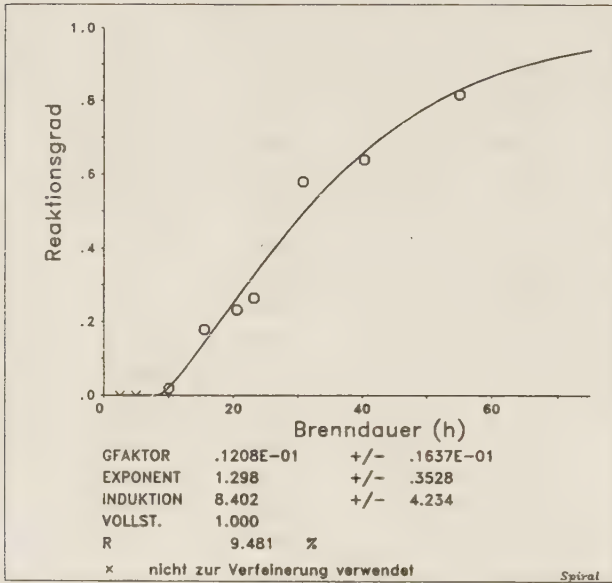
Aus der Verfeinerung der obigen Reflexe ergaben sich die folgenden Gitterkonstanten:

a: $640,4 \pm 0,3$ pm b: $971,0 \pm 0,6$ pm c: $960,7 \pm 0,2$ pm
 α : 90,0 grd β : $90,68 \pm 0,04$ grd γ : 90,0 grd

Obwohl β nur geringfügig von 90 grd abweicht, führte die Verfeinerung unter der Annahme eines orthorhombischen Kristallsystems zu einer deutlichen Verschlechterung der Übereinstimmung.

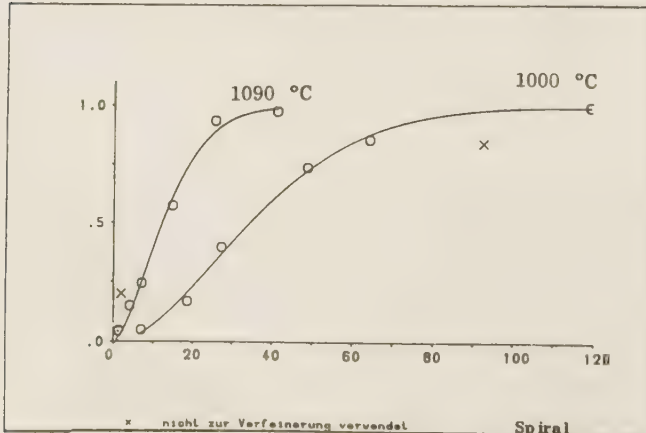
Anhang 7: Graphische Darstellung der Anpassung der Geschwindigkeitsgesetze auf die experimentellen Daten (Auswahl).

$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ - Entmischung bei 1000 °C (2h/1680°C)



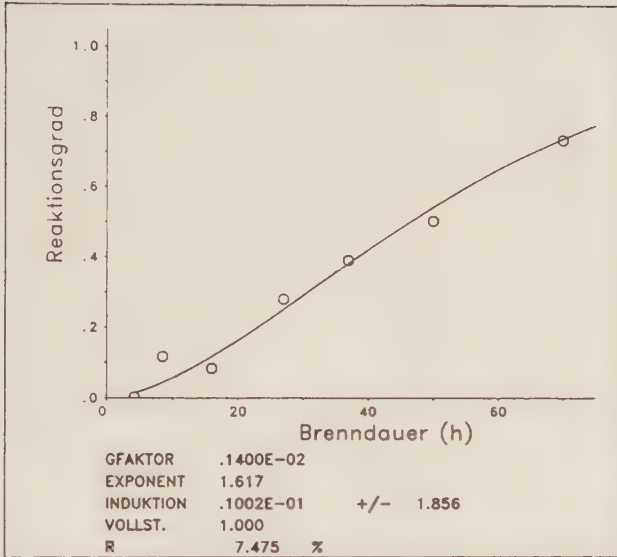
Spiral

1 Atom% Fe(3+) - Entmischung bei 1000 und 1090 °C

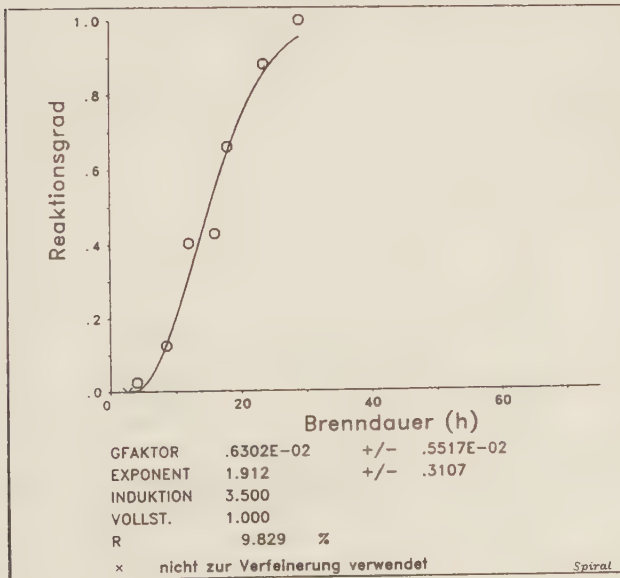


Spiral

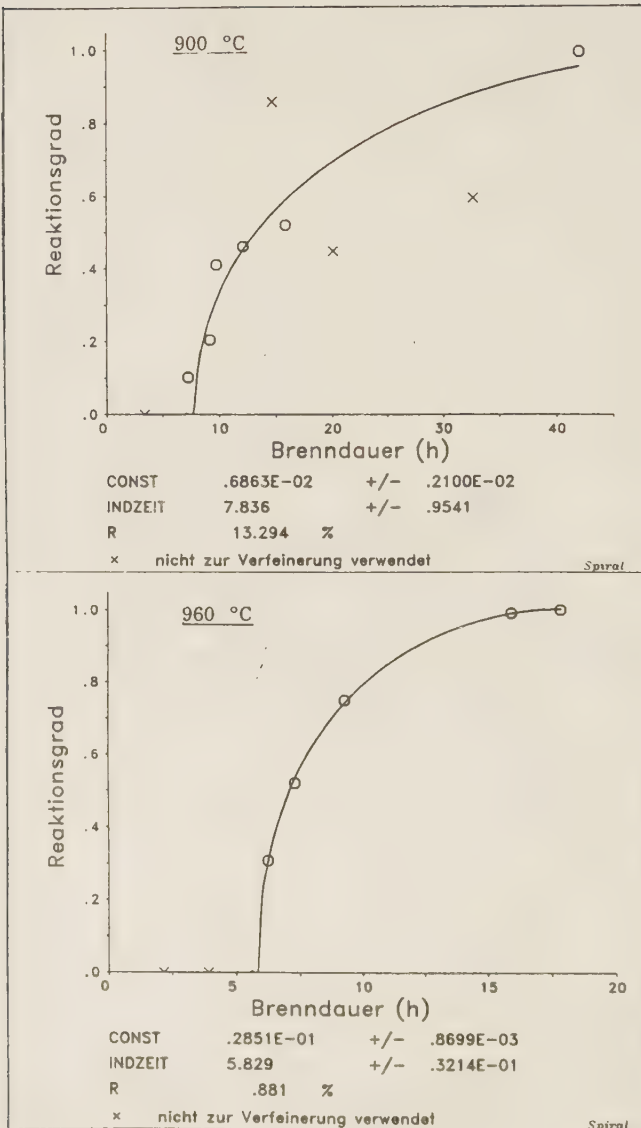
5 Atom% Cr(3+) - Entmischung bei 1000 °C



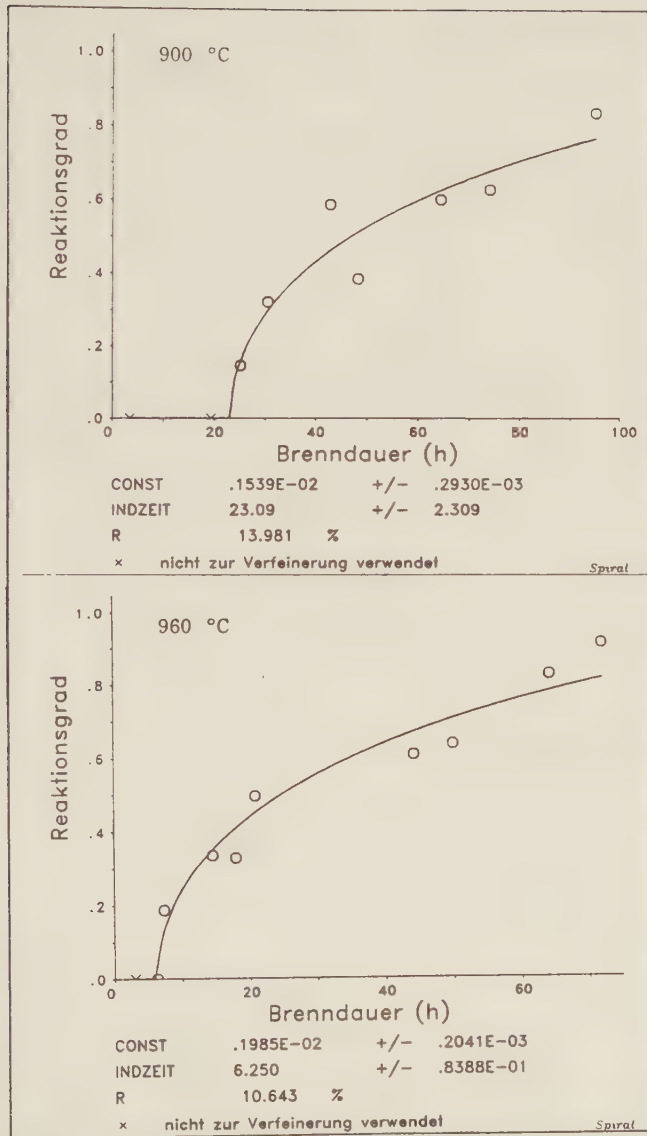
5 Atom% Cr(3+) - Entmischung bei 1090 °C



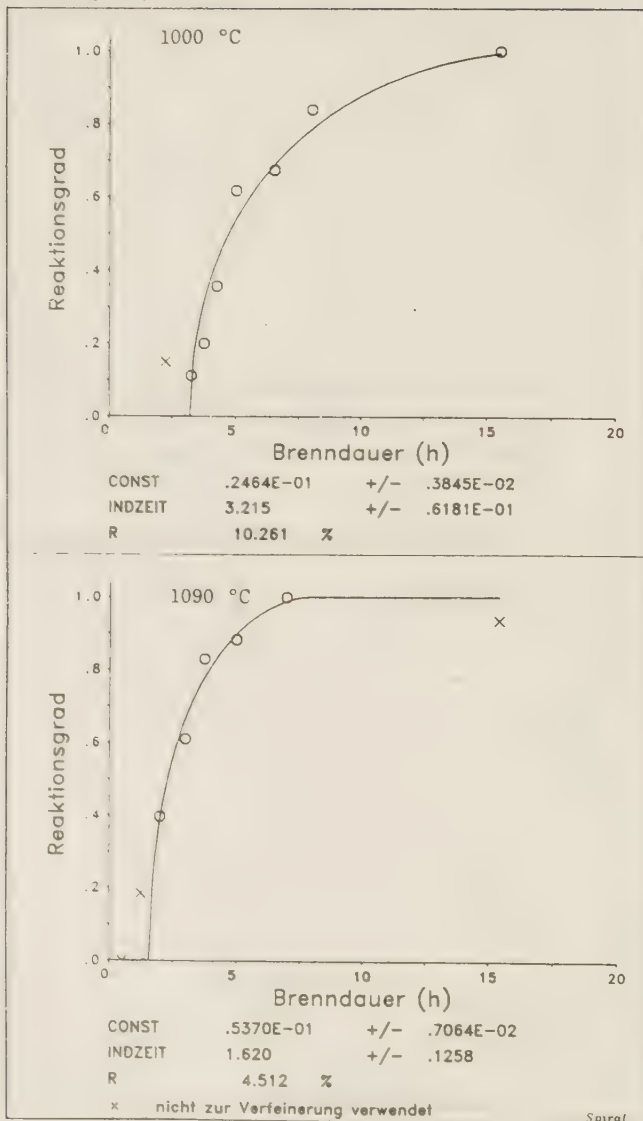
1 Atom% Co(3+)



3 Atom% Co(3+)



3 Atom% Co(3+)



Anhang 8 :

Zur Abhängigkeit von R_q von der Höhe des Untergrundes U

Die beobachtete Zählrate beim Winkel 'i' setzt sich aus dem Anteil für den Untergrund an diesem Punkt (U_i) und dem Anteil für die Beugung (B_i) zusammen.

Also gilt

$$y_{i,obs} = U_i^O + B_i^O$$

Bei der Verfeinerung ergibt sich für diesen Winkel ein Wert $y_{i,calc}$, der sich ebenso aus einem Anteil für den Untergrund (U_i^C) und einem Anteil für die Beugung (A_i^C) zusammensetzt:

Also gilt wiederum

$$y_{i,calc} = A_i^C + U_i^C$$

Die Definition für den Residualwert R_q ist:

$$R_q = 100.0 \sqrt{\sum w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2 / \sum w_i y_{i,obs}^2}$$

Setzt man für $y_{i,obs}$ und $y_{i,calc}$ die oben abgeleiteten Summen ein, so ergibt sich:

$$R_q = 100.0 \sqrt{\sum w_i (B_i^O + U_i^O - A_i^C - U_i^C)^2 / \sum w_i (A_i^C + U_i^C)^2}$$

Unter der Annahme, daß $U_i^O \approx U_i^C$, vereinfacht sich der obige Ausdruck zu

$$R_q = 100.0 \sqrt{\sum w_i (B_i^O - A_i^C)^2 / \sum w_i (B_i^O + U_i^O)^2}$$

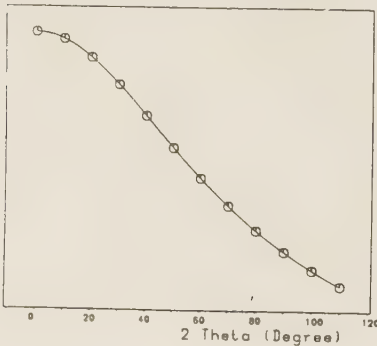
Im Nenner dieses Bruches bleibt die anteilige Zählrate für den Untergrund stehen, im Zähler verschwindet sie. Somit ist die Grösse von R_q hier direkt abhängig vom Anteil des Untergrundes an der gesamten Zählrate y . Mit wachsendem Untergrund U wird R_q kleiner und damit die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Profil vermeintlich besser.

Anhang 9:

Die zur Absorptionskorrektur verwendeten Multiplikationsfaktoren ' $\mu \cdot r$ '.

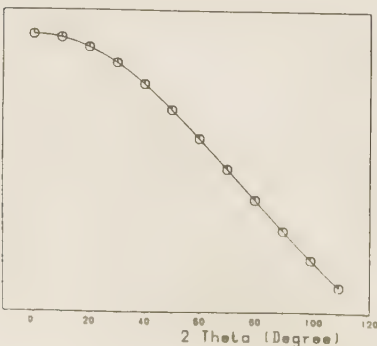
Die eingezeichneten Werte wurden aus den 'International Tables' (31) entnommen. Für dazwischen liegende Werte wurde mit einer am Leibnitz Rechenzentrum installierten 'Interpolationsroutine' interpoliert.

a) Die Multiplikationsfaktoren für $\text{Cr}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{TiO}_5$ ($\mu \cdot r := 0.914$)



2 Theta	F-corr
0.0	4.46
20.0	4.41
40.0	4.26
60.0	4.06
80.0	3.83
100.0	3.61
120.0	3.42

b) Die Multiplikationsfaktoren für $\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{TiO}_5$ und für $\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{1.86}\text{TiO}_5$ ($\mu \cdot r := 0.84$)



2 Theta	F-corr
0.0	3.98
20.0	3.94
40.0	3.83
60.0	3.67
80.0	3.50
100.0	3.32
120.0	3.17

11 Literaturverzeichnis

- 1) K.H. Schüller, H.W. Hennicke; Ber. dt. keram. Ges. **(6,7)** 259 (1985)
- 2) H. Walter; Silikattechnik **21**(9) 304 (1970)
- 3) P. Walzer; Brennst. - Wärme - Kraft **35**(1-2) 45-50 (1983)
- 4) E. Marian; Fa. Hoechst Bd.3 25-30 (1986)
- 5) A. Diamant, R. Lafont; L'Industrie Ceramique **743**(10) 669 (1980)
- 6) M. Schulenburg, M. Lange Geo **2** 29-48 (1986)
- 7) C.E. Holcombe Jr.; Bull. Am. Ceram. Soc. **59** 1219 (1980)
- 8) Gehrtsen, Kneser, Vogel "Physik" (Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York 1977)
- 9) B.N. Battacharyya, S. Sen; Glass and Ceram. Bull. **10**(4) 115-23 (1963)
- 10) S.M. Lang, C.L. Fillmore, L.H. Maxwell; J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.) **48**(4) 298-312 (1952)
- 11) J.L. Bachmann; M. S. Thesis, Pennsylvania State University June 1948
- 12) O.M. Margulis, A.B. Kamenetskii et. al.; Ogneupory **2** 23-27 (1965)
- 13) V.V. Kolomeitsev, S.A. Suvorov, V.N. Makarov, D.E. Denison; Ogneupory **8** 47-52 (1981)
- 14) P. Nuetzenadel "Freiberger Forschungshefte" (Leipzig VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979)
- 15) K. Hamano, Z. Nakagawa, K. Sawano; The Chem. Soc. Jap. **10** 1647 (1981)
- 16) B. N. Battacharyya; Glass and Ceram. Bull. **(3-4)** 27 (1980)
- 17) K. Inagake, T. Sakabe, M. Sakakibara, Y. Tanaka; Rep. of Ind. Res. Inst. Aichi Prefect. **5** 93-6 (1969)
- 18) E. Gugel, P. Schuster; Tonind. Ztg. **98**(12) 315-18 (1974)
- 19) R.D. Shannon, C.T. Prewitt; Acta Cryst. **B25** 925 (1969) und **B26** 1046 (1970)
- 20) E. Kato, K. Daimon, J. Takahashi, R. Kato, K. Hamano; Rep. of Res. Lab. of Engin. Mat. Tokyo Inst. of Technol. **9** 87-97 (1984)
- 21) M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada; J. Am. Ceram. Soc. **70**(2) 69-71 (1987)
- 22) L. Pauling; Z. Krist. **73** 97 (1930)
- 23) M. Hamelin; Bull. Soc. Chim. France 1559 (1958)
- 24) A.E. Austin, C.M. Schwartz; Acta Cryst **6** 812 (1953)

- 25) H. Kasper; Z. Anorg. Allgem. Chemie **354** 208 (1967)
- 26) A.M. Lejus, D. Goldberg, A. Revcolevschi; Compt. Rend. Sc. Paris C **t.263** 1223 (1966)
- 27) G.S. Zdanov, A.A. Rusakov; Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk. SSSR **9** 165 (1954)
- 28) S. Asbrink, A. Magneli; Acta Cryst. **12** 575 (1959)
- 29) G.S. Zdanov, A.A. Rusakov; Doklady Akad. Nauk. SSSR **82** 901 (1952)
- 30) O.V. Knorring, K.G. Cox; Mineral Mag. **32** 676 (1961)
- 31) International Tables for X-Ray Crystallography VolII (Birmingham; Kynoch Press, 1959)
- 32) R.A. Slepety's, P.A. Vaughan; J. of Phys. Chem. **73**(7) 2157 (1969)
- 33) E.R. Winkler, J.F. Sarver, J.B. Cutler; J. Am. Ceram. Soc. **49**(12) 634 (1966)
- 34) I.A. Imlach, F.P. Glasser; Trans. Brit. Ceram. Soc. **67**(12) 581 (1968)
- 35) T. Kameyama, T. Yamaguchi; Yogyo - Kyokai - Shi **84**(12) 589 (1976)
- 36) E. Kato, K. Daimon, J. Takahashi; J. Am. Ceram. Soc. **63**(5-6) 325 (1980)
- 37) D. Goldberg; Rev. Int. Hautes Temper. et Refract **t.5** 181-94 (1968)
- 38) B. Morosin, R.W. Lynch; Acta Cryst. **B28** 1040 (1972)
- 39) W.R. Buessen, N.R. Thielke, R.V. Sarakauskas; Ceramic Age **60** 38 (1952)
- 40) H.E.v.Steinwehr; Zeitschrift für Kristallographie **125** 360-76 (1967)
- 41) A.M. Alper; "Refractory Materials" Vol.5 (Academic Press New York and London 1970)
- 42) R.R.Dayal, R.E. Johnson, A. Muan; J. Amer. Ceram. Soc. **50**(10) 538 (1967)
- 43) T. Noguchi, M. Mizuno; Kogyo Kagaku Zasshi **70**(6) 839 (1967)
- 44) M.Hamelin; Soc. Chim. - Memoires **5^e** 1421 (1957)
- 45) M.D. Karkanavala; A.C. Monun; J. Amer. Ceram. Soc. **42**(8) 400 (1959)
- 46) Wells "Structural Inorganic Chemistry" Fourth Edition (Clarendon Press Oxford 1975)
- 47) M. Hamelin; Soc. Chim. - Memoires **5^e** 1431 (1957)
- 48) B.C. Lippens, J.H. De Boer; Acta Cryst. **17** 1312 (1964)
- 49) R. Fricke; Koll. Z. **69** 312 (1934)
- 50) O. Glemser; Z. Elektroch. **45** 820 (1939)

- 51) H.B.Weiser, W.O. Mulligan, E.L. Cook; J. Phys. Chem. **45** 1227 (1941)
- 52) Y. Tokunaga, Y. Suyama, A. Kato; The Chem. Soc. Jap. (11) 1758-62 (1982)
- 53) M.S.J. Gani, R. McPherson; J. Mat. Sci. **15** 1915-25 (1980)
- 54) O. Yamaguchi, T. Hitoshi, K. Shimizu; The Science and Engineering Review of Doshisha University Vol 22(1) 1981
- 55) A. Ender, R. Hoffmann, L. Stapper, G. Dhupia, E. Woermann; Fortschr. Min. **58**(1) 26-8 (1981)
- 56) H.P. Klug, L.E. Alexander "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials" (John Wiley and Sons, New York 1974)
- 57) Programm 'PULVER': E. Ecker, N. Hoffmann - Karlsruhe
- 58) Programm 'GIVER': Erlangen
- 59) H.M. Rietveld; J. Appl. Crystallogr. **2** 65 (1969)
- 60) Programm 'YOUNG': R.A. Young and D.B. Wiles (1982), (School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA): Programm for Rietveld-Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns: DBW 3.2
- 61) Programm 'SHELX76': G.M. Sheldrick, Version (1976)
- 62) J. Schmid; Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München 1988
- 63) E. Kato, K. Daimon, J. Takahashi, R. Kato, K. Hamano; Rep. of Res. Lab. of Engin. Mat. Tokyo Inst. of Technol. **9** 75-81 (1984)
- 64) H.J. Pohlmann, K. Schricker, K.H. Schüller; Ber. Dt. Keram. Ges. **52**(6) 179-83 (1975)
- 65) B. Freudenberg, A. Mocellin; J. Am. Ceram. Soc. **70**(1) 33-8 (1987)
- 66) M. Ashizuka, M. Miyoshi, M. Horikawa; Bulletin of the Kyushu Institute of Technology, **42** 71-5 (1982)
- 67) M. Ishizuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada; J. Am. Ceram. Soc. **70**(2) 69-71 (1987)
- 68) M. Avrami; J. Chem. Phys. **7** 1103 (1939), **8** 212 (1940), **9** 177 (1941)
- 69) Erofe'ev; C. R. Dokl. Acad. Sci. URSS **52** 511 (1946)
- 70) C.H. Bamford, C.F.H. Tipper "Reaction in the Solid State, Vol. 22" (Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford - New York 1980)
- 71) Programm 'SPIRAL': Arbeitskreis Prof. Dr. G. Binsch, Inst. f. Org. Chemie München
- 72) B. Brounshtein, A.M. Ginstling; J. Applied Chem. USSR **23**(12) 1327 (1950)
- 73) Programm 'GIVER': K. Krogmann, Stuttgart (1966)

Lebenslauf

4. Januar 1959 geboren in Gräfelfing bei München als Tochter von Dipl.-Ing. Konrad Vollert und seiner Ehefrau Ursula Vollert, geb. Pläß.
- Sept.1965-69 Besuch der Volksschule an der Elisenstraße in Augsburg
- Sept.1969-78 Besuch des mathem.-naturwissenschaftlichen Zweigs des Maria-Theresia-Gymnasiums in Augsburg
- Juni 1978 Abitur
- Nov.1978 Beginn des Chemie-Studiums an der Ludwig-Maximilians-Universität in München
- Mai 1981 Diplom-Vorprüfung
- Februar 1983 Diplom-Hauptprüfung
- April 1983 -
März 1984 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.Dr.hc. Armin Weiß am Institut für Anorg. Chemie der Universität München
- Mai 1984 -
Nov. 1988 Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof.Dr.Dr.hc. Armin Weiß am Institut für Anorg. Chemie der Universität München
- Juni 1984 -
Nov. 1988 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorg. Chemie
3. April 1985 Geburt meiner Tochter Eva Christine

